

ESTUDIO DE UNA VÍA ALTERNATIVA DEL PROCESADO POR MOLDEO POR INYECCIÓN MEDIOAMBIENTALMENTE ACEPTABLE: HIDROGELES DE AGAR



Autor:

Fernando Navarro García

Directores:

Dra. Antonia Jiménez Morales
Javier Hidalgo García

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química
Leganés, 2010

Índice

Capítulo 1. Resumen y Abstract.....	- 7 -
1.1 Resumen	- 7 -
1.2. Abstract.....	- 8 -
Capítulo 2. Motivación y Objetivos	- 10 -
2.1 Motivación y Objetivos	- 10 -
Capítulo 3. Introducción y actualidad	- 12 -
3.1 Introducción	- 12 -
3.2 Actualidad en la industria MIM.....	- 13 -
3.3 Principales sistemas ligantes.....	- 14 -
3.4 Debinding principales.....	- 14 -
Capítulo 4. Marco Teórico	- 17 -
4.1 Nuevas alternativas asociadas al proceso MIM.....	- 17 -
4.1.1 Elección del ligante. Binders por geles.....	- 17 -
4.1.2 Eliminación del ligante. Eliminación por plasma.....	- 18 -
4.2 Etapas MIM.....	- 18 -
4.2.1 Selección del polvo	- 19 -
4.2.2 Selección del ligante	- 20 -
4.2.3 Feedstock. Preparación y Mezcla	- 20 -
4.2.4 Moldeado o conformado.....	- 21 -
4.2.5 Eliminación del ligante o debinding	- 22 -
4.2.5.1 Degradación térmica.....	- 23 -
4.2.5.2 Wick debinding o extracción capilar.....	- 23 -
4.2.5.3 Extracción con disolventes	- 24 -
4.2.5.4 Eliminación supercrítica	- 24 -
4.2.5.5 Eliminación catalítica	- 24 -
4.2.6 Sinterización.....	- 25 -
4.2.7 Tratamientos tras el sinterizado	- 26 -

4.3 MIM por medio de geles	- 26 -
4.3.1 Geles.....	- 26 -
4.3.1.1 Clasificación de los geles	- 26 -
4.3.1.2 Estabilidad de los Geles	- 28 -
4.3.2 Posibilidades de sustancias que forman geles.....	- 28 -
4.3.3 Métodos y etapas. Caso ligante basado en agar y agua.....	- 30 -
4.3.3.1 El ligante.....	- 30 -
4.3.3.2 Feedstock. Preparación y mezcla.....	- 31 -
4.3.3.3 Moldeo	- 32 -
4.3.3.4 Debinding - Sinterizado	- 32 -
4.3.4 Conclusiones.....	- 33 -
4.3.5 Principales ventajas y desventajas del MIM por geles	- 34 -
4.4 Caracterización Reológica	- 36 -
4.4.1 Medidas de viscosidad	- 36 -
4.4.2 Sistema de medida Cono-plato	- 39 -
Capítulo 5. Proceso Experimental.....	- 42 -
5.1 Método experimental	- 42 -
5.1.1 Diagrama de flujo del método experimental	- 42 -
5.2 Materiales	- 43 -
5.2.1 Polvo metálico.....	- 43 -
5.2.2 Agar - agar	- 43 -
5.2.2.1 Gel.....	- 43 -
5.2.2.2 Fuerza de Gel	- 43 -
5.2.2.3 Estructura	- 44 -
5.2.2.4 Proceso de producción	- 45 -
5.2.2.5 Propiedades.....	- 45 -
5.2.3 Agua destilada	- 47 -
5.3 Equipos utilizados.....	- 48 -

5.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	- 48 -
5.3.2 Picnómetro de helio.....	- 49 -
5.3.3 Equipo Mezclador.....	- 50 -
5.3.4 Equipo empleado en el proceso de inyección	- 51 -
5.3.5 Equipo de medida de la viscosidad. Reómetro cono-plato.....	- 52 -
5.3.6 Analizador de carbono y azufre. Leco CS-200	- 53 -
5.4 Preparación del feedstock	- 54 -
5.4.1 Desarrollo del proceso de mezclado	- 56 -
5.5 Polvo de acero, agua y agar	- 58 -
5.5.1 Método 1. Mezclado del polvo de acero, agua y agar	- 58 -
5.5.1.1 Mezcla AG-A.....	- 58 -
5.5.1.2 Mezcla AG-B.....	- 59 -
5.5.1.3 Mezcla AG-C y AG-D.....	- 60 -
5.6 Gel y polvo de acero	- 61 -
5.6.1 Preparación del gel. Paso 1	- 61 -
5.6.2 Caracterización Reológica. Paso 2	- 64 -
5.6.3 Método 2. Mezclado del gel y el polvo metálico. Paso 3	- 65 -
5.6.3.1 Mezcla AG1	- 67 -
5.6.3.2 Mezcla AG2	- 67 -
5.6.3.3 Mezcla AG3	- 68 -
5.6.3.4 Mezcla AG4	- 68 -
5.6.3.5 Mezcla AG5	- 69 -
5.7 Etapa de inyección y moldeo	- 69 -
5.7.1 Desarrollo del proceso de inyección.....	- 69 -
5.8 Etapa de secado y sinterizado	- 71 -
5.9 Medida del porcentaje de carbono y azufre	- 71 -
5.9.1 Leco de carbono y azufre.....	- 71 -
Capítulo 6. Discusión de resultados	- 73 -

6.1 Preparación del feedstock	- 73 -
6.2. Agar, agua y polvo de acero	- 76 -
6.2.1 Método 1. Mezclado de agar, agua y polvo metálico	- 76 -
6.2.1.1 Mezcla AG-A.....	- 76 -
6.2.1.2 Mezcla AG-B.....	- 77 -
6.2.1.3 Mezcla AG-C y AG-D.....	- 79 -
6.3 Gel y polvo de acero	- 82 -
6.3.1 Preparación del gel. Paso 1	- 82 -
6.3.2 Caracterización Reológica. Paso 2	- 83 -
6.3.2.1 Gel AG1	- 84 -
6.3.2.2 Gel AG2.....	- 85 -
6.3.2.3 Gel AG3.....	- 86 -
6.3.2.4 Gel AG4.....	- 87 -
6.3.2.5 Conclusiones	- 88 -
6.3.3 Método 2: Mezclado de gel y polvo de acero	- 89 -
6.3.3.1 Mezcla AG1	- 90 -
6.3.3.2 Mezcla AG2	- 92 -
6.3.3.3 Mezcla AG3	- 94 -
6.3.3.4 Mezcla AG4	- 95 -
6.3.3.5 Mezcla AG5	- 96 -
6.3.3.6 Conclusiones Método 2	- 97 -
6.4 Comparación de los 2 métodos	- 98 -
6.5 Inyección y moldeo	- 100 -
6.6 Etapa de secado y sinterizado.....	- 101 -
6.7 Medida del porcentaje de carbono y azufre	- 102 -
6.7.1 Leco de carbono y azufre.....	- 102 -
6.7.2 Conclusiones.....	- 103 -
7. Conclusiones.....	- 105 -

8. Líneas futuras de investigación	- 108 -
Anexos	- 109 -
Caracterización Reológica.....	- 109 -
Bibliografía	- 112 -

Capítulo 1

Resumen y

Abstract

Capítulo 1. Resumen y Abstract

1.1 Resumen

A lo largo de este Proyecto Fin de Carrera se ha realizado el estudio del método o los métodos necesarios para la realización del Moldeo por Inyección de Metales (MIM) por medio de geles. En el presente trabajo se estudian los motivos por los cuales se hace uso del agar y el agua, y los beneficios y desventajas que provoca tal elección. Para ello antes se ha estudiado tanto el método MIM, como el comportamiento de los geles y se siguen unos pasos que permiten su elaboración y comprensión.

En primer lugar, se realizó la caracterización de los materiales empleados: análisis de tamaño de partícula del polvo 316L. Contenido en oxígeno y carbono de los polvos de partida mediante técnicas LECO.

Se determinó la carga crítica en sólidos por medio de:

- El estudio de mezclado del polvo en medio dispersivo (agua) con y sin agente dispersante y/o agente aglutinante.
- La determinación de la carga crítica en sólidos mediante reómetro cono-plato y mezcladora de doble husillo con y sin agente dispersante y/o agente aglutinante.

El estudio se ha centrado en la obtención del % peso óptimo de agente gelificante (agarosa) y en la obtención de diferentes feedstocks con diferentes concentraciones en %wt de agente gelificante según varios métodos, su inyección para obtener piezas de ensayo y estudio de sus resistencias en verde.

Destacar que para la obtención del % peso óptimo se ha tenido que llevar a cabo la determinación de parámetros de mezclado, tiempos y temperaturas de secado del agente dispersante, tiempos y temperaturas de debinding, sinterización y medición de la evolución del C y el O₂ durante todo el proceso.

1.2. Abstract

Throughout this project it is made the study of the method or methods needed for carrying out Metal Injection Molding (MIM) through gels. The aim of this work is to determine the reasons why use water and agar, the benefits and disadvantages that causes such a choice and to understand the behavior of the gels.

First, it was performed the characterization of the materials used: particle size analysis of powder 316L. Oxygen and carbon content of the starting powders LECO techniques

Critical load was determined using:

- The study of the mixture of powder and binder in dispersive medium (water)
- Determination of critical loads in solids using capillary rheometer or other methods

The study focused on obtaining optimal wt% gelling agent (agarose) and obtaining different feedstocks with different wt% concentrations of gelling agent according to several methods

It is important to note that obtaining the optimal wt% is carried out to determine injection parameters, drying times and temperatures of dispersing agent, debinding time and temperature and sintering.

Capítulo 2

Motivación y

Objetivos

Capítulo 2. Motivación y Objetivos

2.1 Motivación y Objetivos

Objetivo principal

El objetivo principal que se persigue en este proyecto es establecer una metodología experimental que permita estudiar la viabilidad y reproducibilidad de utilizar sistemas ligantes tipo hidrogel para moldeo por inyección de metales con elevada tendencia a la oxidación.

Objetivos secundarios

- Intentar reproducir lo encontrado en la bibliografía, y realizar un proceso MIM completo
- Identificar e intentar mejorar los puntos débiles que se aprecien durante el proceso y proponer alternativas para solventarlos
- Optimizar el proceso para nuevas formulaciones de sistemas ligantes y tipologías de polvos
- Obtener datos de los distintos pasos durante el proceso MIM para comparar esta técnica de procesado MIM con otras que estén siendo aplicadas en la actualidad (proceso catalítico BASF, binders basados en poli olefinas, binders solubles en agua)
- Estudiar Viabilidad de implementar la técnica a la industria
- Estudiar las características de las piezas obtenidas y compararlas con otras realizadas mediante otros procesos

Capítulo 3

Introducción y actualidad

Capítulo 3. Introducción y actualidad

3.1 Introducción

El moldeo por inyección de metales, o también llamado MIM (“Metal Injection Moulding”), es una tecnología de conformado de materiales, que ha avanzado de manera considerable en los últimos años. No fue considerado un proceso práctico hasta finales de la década de 1970. El refinamiento del equipo de moldeo de precisión desarrolló rápidamente la viabilidad comercial del MIM.

Consiste en la mezcla homogénea de polvos metálicos con ligantes poliméricos. Una vez mezclado se realizará el posterior conformado por inyección en un molde, y se finaliza con la eliminación del ligante, y la sinterización de la pieza.

El moldeo por inyección de metal (MIM) combina la flexibilidad de la forma o del diseño del moldeo por inyección con las propiedades mecánicas de metales en polvo de alto rendimiento y, al mismo tiempo, ofrece una solución eficaz en función de los costos para una gran variedad de industrias [1].

Entre las características más destacables de la técnica de Moldeo por Inyección de polvos metálicos se encuentran:

- Bajo coste de producción
- Obtención de ajustadas tolerancias
- Aplicación con varios materiales
- Obtención de buenas propiedades finales

Parte del éxito de tal aplicación recae en la combinación de tales características que permiten superar las limitaciones inherentes a las propiedades de los plásticos [2].

3.2 Actualidad en la industria MIM

Usualmente el moldeo por inyección se ha usado para la producción de piezas de plástico y la obtención de piezas de materiales metálicos, o cerámicos.

El moldeo por inyección no es en absoluto una tecnología nueva. No obstante, no sería hasta la consolidación del plástico como producto de uso generalizado, que la tecnología de inyección alcanzaría su plena consolidación.

Con el incremento de la búsqueda de costes de fabricación asequibles y adaptables a las necesidades del mercado es preciso en primer lugar que las piezas sean fabricadas en grandes series, deben poseer unas características mecánicas adecuadas para sus prestaciones y debe existir una tecnología idónea.

Industrialmente el gran problema a la hora de la realización del moldeo de piezas metálicas se encuentra en el llenado de moldes. Mientras que en el moldeo de objetos de plásticos esta problemática lleva años resuelta.

En los últimos años se ha incrementado la proporción de carga metálica o cerámica en polímeros para dotar a los plásticos de mejores prestaciones mecánicas. La proporción ha aumentado desde un escaso 5% de los primeros años, ya en plena década de los noventa, hasta el cerca del 60% actual. El paso siguiente ha sido eliminar el componente plástico para lograr una pieza totalmente cerámica o metálica [3].

Actualmente se persigue adaptar tal tecnología, a la obtención de materiales avanzados (propiedades excepcionales) o materiales con altas prestaciones.

Debido a la necesidad de propiedades físicas que no están disponibles con el moldeo de inyección de plástico o materiales fundidos se elige el MIM.

También brinda una alternativa automatizada eficaz en relación a los costos para el proceso de fundición de inversión de trabajo intensivo. Disponiendo de geometrías altamente complejas, MIM puede ser una alternativa efectiva para componentes trabajados complejamente en máquina o ensambles complejos.

En la actualidad se está aplicando en sectores de la industria automotriz, dental, computación, ferretería, artillería, médica, eléctrica.

Las etapas más importante y críticas del proceso son el debinding o eliminación del ligante porque es donde más defectos se pueden producir en el procesado de las muestras y la elección del ligante ya que es el medio utilizado para mantener las partículas unidas con el fin de obtener la forma deseada [4].

3.3 Principales sistemas ligantes

Algunos de los principales sistemas ligantes que se están empleando en la industria en la actualidad según el tipo de ligante son los siguientes:

- Polipropileno, Ceras de parafina, cera de Carnauba, ácido esteárico
- Ceras de Polipropileno, Polietilenglicol, Poliacetal, geles acuosos, acrílicos
- Ceras naturales, ceras de ácidos grasos, polioxidos, poliolefinas
- Copolímero de etileno y acetato de vinilo, cera microcristalina
- Poliesteramida, polisiloxano
- Polietileno de alta densidad

El ligante es el componente sacrificado en el moldeo por inyección, aunque es crítico tanto a la hora del moldeo como de su eliminación [5].

3.4 Debinding principales

Hay varios procesos para conseguir la eliminación del ligante, se pueden utilizar de manera individual o conjuntamente. A continuación se indican algunos describiéndolos brevemente.

Degradación térmica

Constituye el principal método para la eliminación de los ligantes. La ventaja principal es que normalmente se elimina el ligante en la rampa de calentamiento destinada a la sinterización. Las desventajas son que es un proceso relativamente lento, y además puede ocurrir que el polímero funda a temperaturas inferiores a las de reacción de los componentes y se pueden producir distorsiones de las piezas.

“Wick debinding” o extracción capilar

Este término se usa cuando la eliminación del ligante se ayuda de un efecto de capilaridad. Puede realizarse completamente o parcialmente, y combinado con una técnica diferente, por ejemplo por degradación térmica o por desgasificación del ligante remanente.

Extracción con disolvente

La extracción por inmersión en disolventes o por exposición a vapores de disolventes, requiere que alguno de los componentes del ligante sea insoluble en el disolvente. Los defectos típicos asociados a este tipo de eliminación son el hinchamiento, y la aparición de fisuras superficiales producidas después de la eliminación del componente soluble debido a un secado excesivamente rápido.

Eliminación supercrítica

Los ligantes basados en ceras pueden ser eliminados supercríticamente. El método consiste en utilizar un fluido por encima del punto crítico.

Eliminación catalítica

Es una eliminación que combina los procesos de eliminación térmica y eliminación con disolventes. La reacción depende de la entrada a través de los poros de un vapor que cataliza la reacción, y la salida a través de los poros de los productos de la descomposición. Este tipo de debinding se caracteriza porque es muy rápido debido a que la temperatura de la reacción y la concentración del catalizador determinan la velocidad de eliminación del ligante, que normalmente es de aproximadamente 2 mm/h, por otro lado, necesita reactores especiales donde se introduce un flujo de gas (normalmente nitrógeno), de ácido (normalmente nítrico)[5] [6].

Capítulo 4

Marco Teórico

Capítulo 4. Marco Teórico

4.1 Nuevas alternativas asociadas al proceso MIM

En los últimos años se están buscando nuevas alternativas o procedimientos que permitan disminuir el porcentaje de ligante utilizado, descender la temperatura y/o el tiempo de procesado.

El objetivo de estas alternativas es abaratar costes, aumentar la calidad de las piezas y realizar un proceso más ecológico.

Otro de los procedimientos que más influye en el proceso MIM es la elección del ligante, Por ello el objetivo de este Proyecto Fin de Carrera es buscar una alternativa eficiente como el sistema ligante basado en geles.

4.1.1 Elección del ligante. Binders por geles

Una de las tendencias actuales se centra en la posibilidad de hacer binders a partir de geles [7]. Un gel se puede definir como un sistema difásico constituido por una red macromolecular tridimensional sólida que retiene entre sus mallas una fase líquida.

En estos sistemas, el componente mayoritario es el agua y el componente minoritario o ligante puede ser el agar, el metil celulosa, el polisacárido, los ácidos de poliamino, u otros polímeros sintéticos.

Este tipo de ligantes/binders también interactúan con moléculas de agua mediante puentes de hidrógeno o por medio de interacciones de Coulomb formando una red tridimensional. La reacción de gelificación implica la formación de una gran macromolécula que se extiende a través de todo el componente.

Esta red tridimensional masiva presenta una viscosidad suficiente para resistir al flujo, semejante a un postre de gelatina. El gel en sí mismo puede representar una fracción pequeña del ligante puesto que el agua puede ser atrapada en la grande red molecular. Luego el agua puede eliminarse a baja temperatura por secado, dejando una estructura de poros abiertos por la subsiguiente degradación del gel.

El uso de este tipo de ligantes en el proceso MIM, en un principio permite reducir las temperaturas de procesado y disminuir el porcentaje de residuos.

4.1.2 Eliminación del ligante. Eliminación por plasma

Uno de los procedimientos que más influyen en el MIM es la eliminación del ligante. Considerada como una nueva alternativa para poder disminuir de una manera más rápida el ligante y que permita un proceso más ecológico, es el método de eliminación por plasma que recientemente se ha patentado a nivel mundial [5].

Se realiza a través de un proceso termoquímico en un reactor de plasma usando una descarga eléctrica en un ambiente gaseoso a baja presión, que contiene hidrógeno u otro gas atómico o molecular capaz de producir especies reactivas, lo que aumenta significativamente la cinética de eliminación del ligante.

El tiempo de eliminación del ligante puede reducirse del orden de 10 veces del tiempo necesario para eliminarlo por los procesos más utilizados industrialmente. Además no se produce monóxido de carbono al no haber oxígeno en la atmósfera del reactor, con lo que los riesgos medioambientales también se reducen.

Como el horno queda muy limpio se puede realizar la sinterización en el mismo horno en que se realiza la eliminación del ligante. Esto es una gran ventaja ya que la manipulación de los compactos en marrón es muy delicada debido a la escasa resistencia que tienen las piezas en esta etapa del proceso.

4.2 Etapas MIM

El Moldeo por Inyección Metálica (MIM) es una variante de un proceso más amplio llamado Moldeo por Inyección de polvo (PIM). El PIM fue por primera vez empleado en el siglo XX (1920) para la fabricación de componentes cerámicos y en los años 70 fue adaptado a los sistemas metálicos en Estados Unidos.

Desde entonces, el PIM se ha establecido como una tecnología punta y se aplica para un abanico muy amplio de materiales. Básicamente, el proceso implica varias etapas, la primera consiste en mezclar el polvo y el sistema de ligante con el objetivo de obtener una mezcla homogénea denominada “feedstock”. Luego, la mezcla es moldeada a temperatura relativamente baja por inyección en la cavidad de un molde.

La viscosidad de la mezcla es ajustada para la operación de moldeo, y el molde es adecuadamente sobredimensionado teniendo en cuenta la contracción en la

última etapa del proceso. El componente obtenido se denomina “pieza en verde” y está sujeta a la etapa de eliminación del ligante. Esta etapa da lugar a una pieza denominada “pieza en marrón”. Por último, se sinteriza el componente para densificarlo y alcanzar buenas propiedades [8].

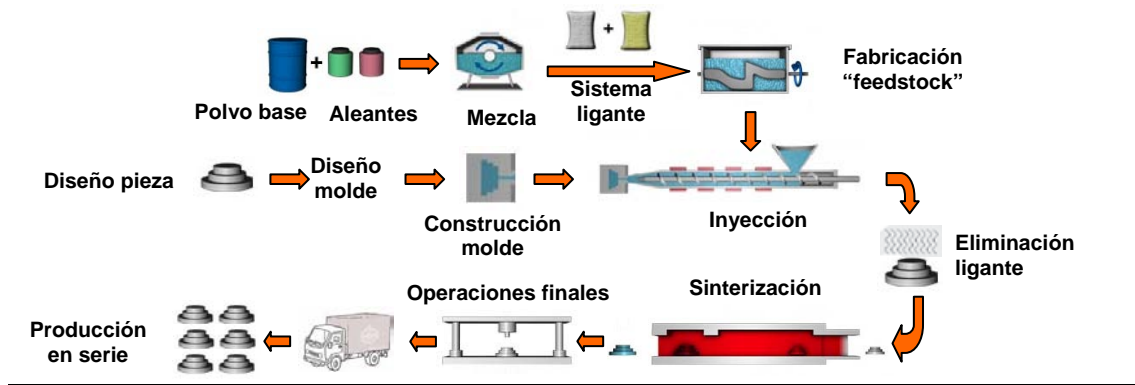


Figura 4.1. Etapas del proceso MIM

En la Figura 4.1 se observan las etapas en el proceso de moldeo por inyección de metales, las cuales a continuación se comentan.

4.2.1 Selección del polvo

Para seleccionar el polvo de partida hay que tener en cuenta una serie de consideraciones generales. Algunas se enumeran a continuación

- Pequeño tamaño de partícula (normalmente inferiores a 20 μm) con una distribución de tamaños de partícula amplia para conseguir un mayor empaquetamiento (pese a que este factor dificulta la eliminación del ligante).
- Poca capacidad para aglomerarse.
- Ser esféricos.
- Falta de porosidad en las partículas para lograr una buena interacción con el ligante.
- Ausencia de toxicidad
- Bajo coste.

Las características del polvo tienen una gran importancia en el procesado por MIM. De todas ellas, el tamaño de partícula, la distribución de tamaños de partícula, la densidad de empaquetamiento y la morfología son las más importantes [9]. Un tamaño menor a 20 μm permitirá rellenar el molde correctamente obteniéndose un número menor de defectos durante el moldeo y una mejor retención de la forma del molde [10].

4.2.2 Selección del ligante

El ligante es el componente sacrificado en el moldeo por inyección, aunque es crítico tanto a la hora del moldeo como de su eliminación. Es el medio utilizado para mantener las partículas unidas con el fin de obtener la forma deseada. Por ello el ligante no debe condicionar la composición de la pieza final, excepto si se desea que los productos residuales de su eliminación sirvan de aleantes. La selección previa se realiza no sólo por su viscosidad, contracción en el enfriamiento, compatibilidad interfacial, sino también por la posible contaminación que pueda sufrir el material final durante el proceso [4].

Ya que la principal misión del ligante es permitir un correcto moldeo del feedstock, uno de los requisitos más importantes que debe cumplir es proporcionarle buenas características de flujo. Para ello su viscosidad debe ser baja a la temperatura de moldeo, permitiendo añadir la mayor cantidad posible de polvo a la mezcla teniendo en cuenta que la incorporación de este provoca un aumento considerable de la viscosidad.

4.2.3 Feedstock. Preparación y Mezcla

Todos los procesos comienzan con la selección del polvo y el ligante. Los ligantes suelen basarse en termoplásticos tales como ceras o polietileno, pero también, aunque menos común, celulosa, geles y sustancias orgánicas.

Es importante que el polvo y el polímero sean diseñados para producir poco desgaste. Para ello se requieren ligantes con una viscosidad lo suficientemente grande para evitar que se produzca una separación del polvo durante el proceso de moldeo debido a las altas velocidades de deformación que se producen.

Feedstock es un término que se utiliza para la mezcla de polvo y ligante. El éxito de poder obtener el feedstock depende de varios parámetros. Un mínimo

de ligante es necesario para rellenar todos los huecos entre las partículas y permitir que éstas se muevan y deslicen durante la etapa de moldeo.

La proporción del polvo-ligante influirá en gran medida en la viscosidad del feedstock [11]. Si hay una gran proporción de polvo respecto al ligante, se conseguirá una alta viscosidad y no habrá suficiente ligante para rellenar los huecos entre las partículas. Consecuentemente, será complicado realizar el moldeo [12].

Por el contrario demasiado ligante no será deseable ya que parte de él es necesario eliminarlo durante el proceso de debinding. Si el resultado ofrece poca homogeneidad, se producirán defectos en el posterior proceso de moldeo.

4.2.4 Moldeado o conformado

La inyección de las mezclas ligante-polvo puede realizarse a baja y alta presión. En el primer caso se utilizan masas de inyección de gran fluidez a temperaturas inferiores a 100°C. El feedstock en forma de pellets es moldeado por inyección según la forma deseada por medio de calor en máquinas moldeadoras e inyectado bajo presión.

Este sistema tiene la ventaja de la facilidad de preparación de la mezcla y de utilizar masas fluidas fáciles de transportar, sin apenas rozamiento con las paredes de la máquina y del molde.

El feedstock tendrá una viscosidad lo suficientemente baja para que pueda fluir en la cavidad del molde bajo presión. Los canales de refrigeración de la matriz extraen el calor y solidifican el polímero para preservar la forma moldeada. La configuración de los equipos es el mismo que el usado en el moldeo por inyección de plásticos. Consiste en una cámara, matriz/molde, un bebedero, un husillo y una tolva de alimentación climatizada.

La presión de moldeado depende de varios parámetros, pero podría estar en torno a los 60 MPa o más. La figura 4.2 muestra como se produce el ciclo de inyección. El husillo comenzará a girar obligando al material a rellenar la cámara.

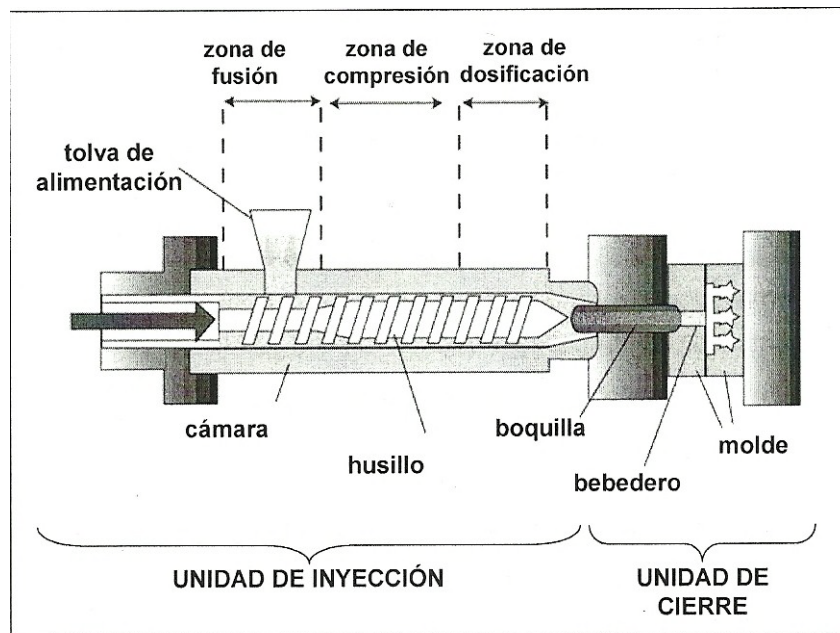


Figura 4.2. Unidades el sistema de inyección

A medida que va avanzando, la presión y la temperatura provocan que el feedstock funda progresivamente. Una vez que la cámara está totalmente llena y el material se ha fundido totalmente, el husillo se mueve hacia la boquilla a alta velocidad obligando al material a pasar a través de la boquilla y rellenar la cavidad del molde. La máquina sigue aplicando presión de modo que todo el molde se rellene correctamente y no se produzca contracción cuando el material se enfría dentro del molde. Una vez solidificado el material se abre el molde.

Las partes moldeadas o "verdes" son expulsadas y descargadas por un robot para reducir al mínimo el daño causado por la manipulación.

Los polímeros y ceras termoplásticos de la materia prima permiten que las transportadoras y las entradas puedan volver a utilizarse y así eliminar el material de desperdicio y brindar un ahorro adicional.

4.2.5 Eliminación del ligante o debinding

Como es necesario durante el moldeo, los aglutinantes termoplásticos deben eliminarse antes del sinterizado para garantizar propiedades mecánicas excelentes en el componente acabado.

Los aglutinantes pueden eliminarse mediante un proceso térmico, con solventes o capilar, etc.

La remoción de los aglutinantes de baja temperatura crea una parte "marrón" que incluye una red porosa de partículas de metal unidas por aglutinantes de alta temperatura.

4.2.5.1 Degradación térmica

Durante los primeros estados del calentamiento se produce una expansión térmica del líquido del ligante, inducido por la presión hidráulica. Cuando la temperatura aumenta, el ligante se va eliminando por efecto de la evaporación desde la superficie. Cuando el nivel de saturación del ligante se ha reducido lo suficiente, el líquido remanente en la mezcla asciende hacia la superficie por capilaridad, donde puede evaporarse. El ligante eliminado deja una red de poros interconectados por donde puede continuar la salida del polímero que queda en el interior del compacto, y por donde puede entrar el gas del exterior. Si la eliminación se produce en atmósfera de aire, las reacciones pueden producirse a través de estos canales [5] [13].

Se pueden producir dos situaciones diferentes cuando se produce la eliminación del ligante:

- a) La eliminación se produce en la superficie o interfase entre el ligante y la atmósfera.
- b) La eliminación se produce en todo el volumen del material.

Si ocurre la primera situación va eliminándose progresivamente el ligante por la reacción con la atmósfera. Si por el contrario domina la segunda situación, lo que puede ocurrir es que se produzca la delaminación y formación de fisuras en el interior de las piezas.

4.2.5.2 Wick debinding o extracción capilar

Se basa en colocar las piezas a las que se les quiere eliminar el ligante recubiertas de una capa de polvo fino, que no sea reactivo (normalmente alúmina), que extrae el ligante una vez que se ha calentado el compacto y el polímero está líquido. La razón fundamental para el funcionamiento de esta técnica se debe a que los procesos de flujo capilar son rápidos hasta un punto llamado de "saturación irreducible", donde las bolsas desconectadas de líquido remanente forman puentes atraídas por las partículas de metal sólido [5], [14].

4.2.5.3 Extracción con disolventes

Los disolventes típicos usados son dicloroetileno, hexano, heptano, o tricloroetano y son calentados para aumentar su capacidad disolvente. Para mantener una baja concentración del ligante en el disolvente este se limpia por extracción.

También denominada disolución química o “solvent debinding”, conlleva la inmersión de la pieza inyectada en un líquido o un vapor que disuelve el ligante en una etapa previa al tratamiento térmico. Es necesario que alguno de los componentes del ligante sea insoluble en el disolvente y no se hinche para que mantenga las partículas del sólido en la forma deseada durante la extracción del resto de los componentes.

Aproximadamente la mitad del ligante es disuelto por difusión a través de una disolución ligante-disolvente. La difusión del ligante depende de la movilidad molecular, siendo ésta más rápida con el aumento de la temperatura y con un tamaño más pequeño de las moléculas del disolvente. Después se deja secar la pieza. El resto del ligante se elimina en una degradación térmica posterior [15].

La mayoría de los disolventes son tóxicos o inflamables y el hinchazón debido al ataque del disolvente puede producir defectos como grietas o pérdida de forma. Además, el disolvente no debe corroer al polvo [5] [16].

4.2.5.4 Eliminación supercrítica

El método consiste en utilizar un fluido por encima del punto crítico. Este método se usa en la industria química y alimenticia para extraer componentes orgánicos, y posteriormente esta aplicación se ha llevado a la extracción de ligantes en PIM.

4.2.5.5 Eliminación catalítica

La eliminación catalítica normalmente se realiza para sistemas ligantes a base de poliacetales como polióxido de metileno (POM). La temperatura de la reacción y la concentración del catalizador determinan la velocidad de eliminación del ligante, que normalmente es de unos 2 mm/h.

La temperatura de descomposición puede reducirse hasta 110-135°C mediante la introducción de 0.1-0.5% vol. de un ácido en forma de gas.

La eliminación se realiza en reactores especiales donde se introduce un flujo de gas (normalmente nitrógeno), de ácido nítrico, y a la salida se combinan los productos de reacción con oxígeno y un gas de combustión para producir el quemado de los gases, y proporciona un gas de salida muy limpio [17].

4.2.6 Sinterización

La sinterización a simple vista conduce a la unión de las partículas de polvo para dar un componente denso con la consecuente eliminación de los poros. Este proceso es análogo a otros procesos de conformado de polvos como la compactación uniaxial o isostática.

Desde un punto de vista microscópico, la sinterización permite el enlace de las partículas cuando estas se activan por los procesos de difusión a alta temperatura. A tal escala este enlace ocurre por formación de cuellos cohesivos en la zona de contacto entre partículas, que van creciendo.

Las etapas iniciales de sinterización remueven los aglutinantes restantes de las partes marrones al ser calentadas hasta alcanzar temperaturas cercanas a los 2475° F.

La sinterización puede dividirse en varios estados o etapas.

- Estado inicial, donde se producen los contactos entre partículas y comienza el crecimiento de los cuellos (en este estado se empiezan a formar los límites de grano entre partículas y los compactos no han sufrido aún contracciones importantes).
- Estado intermedio, En el cual surge la aparición de poros y la densificación del material.
- Estado final, donde los poros se esferoidizan y su tamaño disminuye (actuando como un freno al movimiento de los límites de grano y ralentizándose la densificación).

Después del tratamiento se obtendrán un aumento de las propiedades mecánicas y funcionales del material así como una mayor resistencia al desgaste y a la corrosión [18].

4.2.7 Tratamientos tras el sinterizado

Entre los tratamientos que se pueden realizar tras el sinterizado se pueden incluir el taladrado, fresado, mecanizado, revestimiento, pasivado, y el tratamiento térmico. Este último, con el objetivo de obtener, la precipitación, endurecimiento, nitruración y carburación.

4.3 MIM por medio de geles

Antes de proceder a centrarse en el aspecto de la realización de MIM por geles, se explicará el comportamiento de los geles y cómo se pueden clasificar según sus enlaces. Esto servirá para comprender que tipo de geles son los que se necesitan para cumplir los objetivos planteados en este Proyecto Fin de Carrera.

4.3.1 Geles

Un gel es un sistema difásico constituido por una red macromolecular tridimensional sólida que retiene entre sus mallas una fase líquida.

Se observa que los geles existen bajo condiciones especiales que no se puede encontrar en sólidos, líquidos y gases. Las propiedades de los geles varían pudiendo tener la viscosidad de los líquidos como la dureza de los sólidos. Sin embargo las uniones de las cadena no tienen por qué ser enlaces covalentes, tales uniones también pueden ser alcanzadas por medio de fuerzas secundarias denominadas puentes de hidrógeno [19].

4.3.1.1 Clasificación de los geles

Los geles suelen clasificarse según el tipo de unión o entrecruzamiento que crean sus redes tridimensionales (crosslinking o cross-link se refiere a la unión entre las cadenas de polímeros), pero también según su comportamiento frente al agua, según el número de fases en que están constituidos, su viscosidad, su estructura en función del origen y / o naturaleza de los polímeros [20] [21].

Tabla 4.1. Clasificación del tipo de uniones

SISTEMA DE UNIÓN (CROSSLINKING)	ENLACES COVALENTE FUERZAS DE COULOMB PUENTES DE HIDÓGENO CADENAS COORDINADAS
Según estructura polimérica	Geles Naturales Geles Híbridos
Según el tamaño	Macrogeles Microgeles
Según el disolvente	Aire Agua Aceite

En la tabla 4.1 se procede a centrarse en el aspecto de la clasificación de uniones entre las cadenas de polímeros ya que es el más relevante.

Cuando las fuerzas de Coulomb son superadas debido a un cambio en el pH o la fuerza de los iones, los geles licuan y la transición sol-gel ocurre.

El proceso *Sol-gel* incluye la transición de un sistema desde el estado líquido Sol (sobre todo coloidal) hacia una fase sólida "gel" que puede incluir en su interior ciertos materiales de entidad orgánica o inorgánica, tales como plastificantes, solventes, etc.

Por otro lado el sistema de enlaces de hidrógeno, como su nombre indica, es creado cuando las uniones entre las cadenas de polímeros están formadas por medio de puentes de hidrógeno. En estos casos, los geles cambiarán a estado sol cuando los puentes de hidrógeno sean rotos por el entorno o medio que les rodea.

Si se atiende a la clasificación según el tamaño, hay dos tipos: macrogeles y microgeles.

En una solución diluida, la distancia entre las moléculas es alta, esto hace que sea más complicado el entrelazamiento intermolecular. Igualmente se crean uniones entre las mismas cadenas de polímeros y entre algunas moléculas. La propagación de moléculas debido al entrelazamiento conduce a fluctuaciones de las tensiones locales. Como consecuencia, la probabilidad de contacto con cadenas de polímeros es menor, de modo que se crearán microgeles.

Los microgeles, por tanto, constan de una a varias moléculas de polímeros, las cuales cada de una de ellas tiene unidades entrelazadas.

Por último, atendiendo al medio para formar un gel, si este es el agua, el gel se denomina hidrogel.

4.3.1.2 Estabilidad de los Geles

Los factores desencadenantes de la inestabilidad de un gel son:

- Temperatura
- Cambios de pH
- Agitación violenta
- Electrólitos

4.3.2 Posibilidades de sustancias que forman geles

En los casos de empleo de sistemas sol-gel cuyo agente dispersante sea el agua, cobran especial trascendencia los biopolímeros en forma de polisacáridos como la agarosa y la amilosa.

Estos dos componentes presentes en sustancias naturales como el almidón y el agar-agar, son susceptibles de ser utilizados como agentes gelificantes y por tanto en la técnica mencionada con anterioridad. De hecho está documentado que el agar-agar se puede emplear de forma satisfactoria en procesos de moldeo por inyección tras mezclarlo con polvo cerámico y agua como agente dispersante, así como en metales [22].

El agaragar o agar-agar es un polisacárido sin ramificaciones obtenido de la pared celular de varias especies de algas rojas. Químicamente el agar es un

polímero de subunidades de galactosa. En realidad es una mezcla heterogénea de dos clases de polisacáridos: agarpectina y agarosa.

A concentraciones del 1-2% forma geles firmes y rígidos, reversibles al calentarlos, pero con una característica peculiar: su gran histéresis térmica. Esta palabra designa la peculiaridad de que exista una gran diferencia entre el punto de fusión del gel (más de 85°C) y el de su solidificación posterior (según el tipo, menos de 40°C)

Una característica muy importante en la calidad de Agares es su resistencia a ser vencido, en estado de gel, por la presión en comparación con otros polisacáridos, lo que en un principio nos permitirá realizar un gel con las propiedades deseadas.

La disolución en agua caliente es rápida y puede observarse la formación de un gel firme a concentraciones tan bajas como 0,50% por lo que se consigue un ahorro de tiempo y se reducen costes.

En lo que se refiere a la capacidad de gelificación, la del agar-agar es notable entre los hidrocoloides y puede ser obtenido en soluciones muy diluidas. El gel de agar es rígido, posee formas bien definidas y puntos de fusión y de gelificación precisos.

Con respecto al almidón se tiene constancia de que se mezcla con polvos de acero, como el 316L, para la elaboración de feedstocks (mezcla con el metal y el ligante antes de ser inyectada) en forma de gel, pero utilizando el método de die-casting en molde polimérico [23].

El almidón es un polisacárido predominante en las plantas. Se presenta como complejas partículas discretas (gránulos). Los gránulos de almidón son relativamente densos, insolubles y se hidratan muy mal en agua fría. Pueden ser dispersados en agua, dando lugar a la formación de suspensiones de baja viscosidad que pueden ser fácilmente mezcladas. Químicamente es una mezcla de dos polisacáridos muy similares, la amilosa y la amilopectina.

Además del agar-agar y el almidón, también cobran gran importancia los sistemas celulósicos respecto a la formación de geles.

Ejemplos de sistemas celulósicos son: Celulosa microcristalina, Celulosa en polvo, Metil celulosa, Hidroxipropilcelulosa, Hidroxipropilmetilcelulosa, etc.

La celulosa es un polisacárido constituyente de las paredes de las células vegetales, representando la parte principal de materiales como el algodón o la madera.

La celulosa no es soluble en agua, pero sí dispersable. Algunos de sus derivados si son solubles. Son mucho menos solubles en caliente que en frío.

4.3.3 Métodos y etapas. Caso ligante basado en agar y agua

La aplicación del método de moldeo por inyección de metales ha sido pequeña, sobre todo para el diseño de piezas mediante fundición o forjado. El ligante basado en agua y agar usado para el MIM ofrece la capacidad de fabricar piezas grandes de un espesor considerable, en el intervalo de 1 a 2 kg, las cuales son competitivas frente a las piezas producidas por el método de fundición. Este sistema ligante elimina la necesidad del paso de debinding o eliminación de ligante restante en la pieza una vez moldeada, aparte de las responsabilidades medioambientales que con ello conlleva tal proceso. El resultado será una reducción del tiempo en realizar el proceso y el ahorro de costes respecto a otro tipo de ligantes poliméricos [7].

4.3.3.1 El ligante

El ligante estará formado por el agar y un disolvente, que en este caso será el agua. El agua será añadida en una cantidad suficiente para poder formar el gel, que se alcanzará a una determinada temperatura de fusión. Para este proyecto se ha utilizado agua destilada.

El gel o gelificante es usado primeramente para alcanzar una buena fluidez, buena resistencia en verde de la pieza moldeada y un alto potencial de carga sólida. El sistema ligante usa una pequeña cantidad (1-3% en peso respecto al polvo) de un polisacárido que hará de material gelificante y permitirá que el agua se comporte como si ésta fuera un termoplástico. A elevadas temperaturas ($> 50^{\circ}$) las moléculas de los polímeros son en gran medida desenredadas. Por esta condición, el sistema ligante/agua tiene una baja viscosidad y puede fácilmente ser moldeado. A medida que se enfría, las moléculas del polímero se enrollan entre sí, formando celdas que atrapan o absorben el agua. En otras palabras, la viscosidad se incrementa drásticamente. Así, después de estar un corto tiempo en un molde en frío, la parte moldeada será lo suficientemente rígida para poder ser retirada sin ser dañada.

Normalmente, el agua se añade a la mezcla teniendo una doble función, por un lado, de disolvente y por otro de portadora del agar que contiene la mezcla. La

mezcla puede también contener una gran variedad de aditivos que pueden servir para reducir la cantidad de ligante (normalmente 1-3 % en peso) necesario.

Una manera de obtener un gel con una fuerza de gel mejorada y una resistencia a la deformación mayor, sería hacer uso de aditivos como compuestos de boro (Ej. Borato de calcio, borato de magnesio, borato de zinc, borato de amonio, ácido bórico) [24][25][26].

4.3.3.2 Feedstock. Preparación y mezcla

La preparación del feedstock haciendo uso de agua puede ser realizado con una gran variedad de aleaciones de acero inoxidable como: 316 L y 410, así como wolframio y aleaciones de níquel. El tamaño de partícula del polvo metálico usado es normalmente menor a los 20 micrómetros. El polvo metálico se mezcla con el agua, el agar, agentes gelificantes, un líquido portador (agua con agaroides) y otros aditivos para formar el feedstock (normalmente en forma de pellets para facilitar su alimentación en el equipo de moldeo). El líquido portador es normalmente añadido a la mezcla (en una cantidad no mayor que la necesaria, del 10 al 40 % en peso) para producir una mezcla homogénea con la viscosidad necesaria para poder ser moldeada en el posterior proceso de moldeo. Para prevenir la formación de óxido y tener una buena estabilidad, una opción sería usar el silicato de sodio, ya que es un inhibidor de óxido que es efectivo durante 3 semanas. Combinando el silicato de sodio con algunos compuestos de boro se inhibirá la formación de óxido durante más de cuatro meses. Aparte de la prevención de la oxidación, el inhibidor de corrosión también impide la generación de gas hidrógeno. Esto mejorará la estabilidad de los parámetros de moldeo, por lo tanto promoverá la uniformidad en las formas moldeadas.

La parte o carga sólida del feedstock está en torno al 92 % en peso (61 % en volumen), el resto está constituido de agua. El sistema ligante/agua mantiene las características gelificantes incluso con esta importante carga de polvo metálica.

Hay dos razones para cortar el feedstock en piezas pequeñas. La primera es que el material estará normalmente húmedo en un pequeño porcentaje. Con el fin de secarlo de una forma eficiente, es necesario tenerlo en forma de piezas pequeñas. La segunda, es que es necesario tenerlo en forma de piezas pequeñas para poder alimentar la máquina de moldeo,

Con la mayoría de materiales, el sistema es muy estable a temperatura ambiente, así que el feedstock puede también ser almacenado varios meses antes de su uso [27], [28], [29].

4.3.3.3 Moldeo

El feedstock es inyectado en el moldeo para obtener la forma deseada, normalmente a una temperatura en torno a los 85°C (temperatura por encima del punto de gelificación) con una presión de moldeo que irá de 1.04 MPa a los 0.55 MPa. A una temperatura de inyección de moldeo 85°, el feedstock es relativamente fluido, con la consistencia de la pasta de dientes, y es de fácil moldeo por inyección en un molde en forma de red, de una manera similar al moldeo por inyección de plástico. Comparado con el moldeo por inyección de plásticos, los sistemas a base de agar y agua son moldeados a temperatura de fundición y presión de inyección más baja. Una vez el feedstock se ha enfriado en el molde, hasta llegar cerca a la temperatura ambiente, la pieza en verde puede ser expulsada del molde. El ciclo de tiempo típico del moldeo por inyección está en torno a los 30 segundos, dependiendo del tamaño de la pieza. Debido a la relativa baja presión de moldeo y a las temperaturas requeridas, para el sistema ligante basado en agua y agar, se emplean herramientas blandas en lugar de duras, especialmente para la producción de series de al menos 10000 piezas.

Los materiales para el moldeo por inyección deben ser elegidos para que sean resistentes a la corrosión producida por el agua.

A causa de la gelificación del sistema ligante, las piezas moldeadas son lo suficientemente sólidas y rígidas para poder ser manipuladas. Sin embargo, las piezas que contienen un 50 % en volumen de agua, necesitarán un tratamiento de secado anterior. El secado suele realizarse sobre la mesa de trabajo, en un entorno ordinario durante aproximadamente una hora. El control de humedad no es normalmente necesario, a no ser que la humedad sea especialmente alta (en cualquier caso, las piezas se mantendrán durante un largo tiempo de secado) [30], [31].

4.3.3.4 Debinding - Sinterizado

Tradicionalmente en el proceso MIM los ligantes están basados en cera o sistemas poliméricos que requieren que el ligante sea eliminado en la etapa del debinding, dando lugar a pérdidas de tiempo. Frecuentemente este paso

necesita ácidos u otros productos que presentan problemas al medio ambiente y agregar un tiempo significativo.

Para el caso del feedstock basado en agua, el paso del debinding se incorpora a la primera hora del ciclo durante el cual se realiza el sinterizado. Durante este, la pequeña cantidad de ligante que permanece después del secado (sobre el 3% de masa total de la pieza) sufre pirólisis en el horno de sinterizado, eliminando el carbono. El nivel de carbono puede ser controlado estrechamente debido al bajo nivel de ligante que hay en un feedstock de agar basado en agua, así como su relativa facilidad para eliminarlo durante el sinterizado a temperaturas entre 1300 y 1400 °C, que son las normalmente empleadas para aleaciones de acero inoxidable. Cuando la mayoría del agua desaparece de la pieza, el ligante escapa fácilmente a través de los poros de la matriz, sin importar el grosor de la pared de la pieza.

Las piezas moldeadas en el caso de usar agar y agua muestran una contracción del 2% durante el secado y del 17% durante el proceso de sinterizado. Pueden ser obtenidas ajustadas tolerancias para dimensiones críticas haciendo uso de setters durante el sinterizado [30].

4.3.4 Conclusiones

Como se representa en la tabla 4.2 el proceso comentado consigue eliminar parte de las limitaciones de forma y tamaño de la pieza. El hecho de que no cree problemas ambientales a bajas temperaturas y bajas presiones en el moldeo por inyección y la eliminación del paso de debinding, hacen de este ligante un método muy atractivo para la producción de piezas complejas.

Otras ventajas son la limpieza y la rapidez en el proceso de debinding y la capacidad para moldear mediante herramientas blandas. Como resultado de ello, se alcanzará un ahorro no sólo mediante la eliminación de mecanizado, sino también por el desarrollo y la reducción de costos de inventario.

Tabla 4.2. Beneficios del sistema agar-agua

BENEFICIOS DEL SISTEMA BASADO EN AGAR-AGUA
Contenido de Binder (2-3%)
Tolerancias de +/- 0.3%
Eliminación de la etapa debinding (incluido en la sinterización)
El agua se evaporará después de dejar los poros abiertos permitiendo la fluidez
Piezas rígidas pero elásticas
No existen problemas medioambientales

4.3.5 Principales ventajas y desventajas del MIM por geles

El conformado mediante gel consiste en dispersar primeramente los polvos metálicos en un agente dispersante (agua) que a su vez permitirá la formación de un gel cuando ciertas sustancias como diversos polímeros sean añadidos a la mezcla.

Hay distintos tipos de agentes dispersantes que pueden ser usados para la formación de geles y por tanto que se pueden utilizar para la mezcla con los polvos metálicos. La mezcla así preparada ha de tener las características que a temperaturas dentro del intervalo de la temperatura ambiente, ésta se presente en estado sólido mientras que a temperatura de procesado (80° C – 100° C) la mezcla adquiera un estado pseudoplástico.

El agente dispersante debe ser eliminado del conjunto. La pieza resultante en verde suele llegar a tener una proporción en polvo en niveles que rondan el 90 % en volumen. Este elevado porcentaje en polvo es insuperable por otros métodos convencionales donde como máximo se alcanzan valores en torno al 60 %.

Existen estudios que indican que el MIM por geles es una alternativa para el conformado de piezas con numerosas ventajas.

Ventajas:

- Consigue disminuir el porcentaje de binder o ligante.
- Porcentajes excepcionales de polvo en las piezas en verde, lo que hace que la etapa de eliminación térmica se realice en menores tiempos [32], con menores riesgos de contaminación de los materiales y con un mejor control dimensional.
- Debido a la disminución en los tiempos de la etapa de eliminación térmica esta puede ser incluida directamente en el mismo proceso de sinterizado, por la escasa formación de productos de degradación en forma de gases.
- El proceso de eliminación térmica se puede llevar a cabo a temperaturas realmente bajas (180 °C – 200 °C) según los componentes.
- Se consigue reducir las temperaturas de procesado, lo que siempre supone un ahorro energético y la disminución de riesgos de introducir elementos tan perniciosos como el oxígeno en forma de óxidos, carbono y nitrógeno
- Desciende el porcentaje de residuos críticos en ciertos polvos como puede ser el Ti y algunas aleaciones.
- Necesita bajos niveles de presión y velocidad de inyección.

Pero también es una alternativa en la que se pueden encontrar inconvenientes, los cuales hay que solucionar.

Inconvenientes:

- Debido a su bajo contenido en componente ligante, las piezas en verde tienen escasa resistencia y su manipulación debe ser muy delicada
- Se hace uso de una gran cantidad de agua a la hora de realizar la mezcla, lo que puede suponer una oxidación de los polvos.
- Dificultad para conseguir una alta resistencia en verde para el posterior desmoldeo, pudiéndose complicar por tanto el proceso de extracción.
- Debido a la alta cantidad de agua se necesitará una etapa de secado, que puede afectar al tiempo de proceso

- Las soluciones y los geles de agar-agar, almidón, metil celulosa son medios fértiles de contaminación por bacterias y hongos, y deben tomarse las debidas precauciones para evitar el crecimiento de microorganismos

4.4 Caracterización Reológica

4.4.1 Medidas de viscosidad

Medida de la viscosidad del “feedstock”: Se representa la viscosidad de la mezcla medida mediante un reómetro capilar frente a la fracción volumétrica de polvo en la mezcla. La viscosidad de la mezcla aumenta cuando mayor es el contenido de polvo en la mezcla. No obstante, cuando mayor es el valor de la carga sólida crítica, menor es la viscosidad. Esta variación se puede expresar gracias a la siguiente ecuación:

$$\eta_F = \eta_L \cdot \left(1 - \frac{\phi}{\phi_c}\right)^{-2}$$

η_F es la viscosidad del “feedstock”,

η_L es la viscosidad del sistema de ligante,

ϕ es la carga sólida de polvo dada

ϕ_c es la carga sólida crítica de la mezcla.

De la curva que se observa en la figura 4.3 se determina la carga sólida crítica de la mezcla.

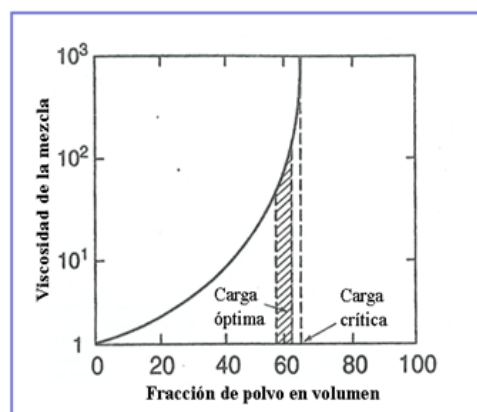


Figura 4.3. Viscosidad en la carga crítica sólida

Un “feedstock” a la temperatura de moldeo presenta un estado fundido y un comportamiento de fluido viscoso. A temperatura ambiente se convierte en un sólido elástico y por lo tanto presenta un comportamiento elástico. Como un “feedstock” presenta ambas características viscosas y elásticas, se dice que es un material viscoelástico. Es decir que, bajo la aplicación de una tensión, la deformación del material se descompone en una deformación instantánea seguida de un aumento de esta deformación progresiva con el tiempo hasta un cierto punto

Un “feedstock” ha de tener un comportamiento pseudoplástico ya que durante la etapa de inyección se producen altas velocidades de cizalla. Si el comportamiento fuera dilatante, habría separación de polvo y de ligante por lo que sería imposible su procesamiento [32][33][34].

$$\tau = \mu \cdot D$$

τ : esfuerzo cortante [mPa].

μ : viscosidad [mPa-s]

D: velocidad de deformación [s-1]

Fluidos con esfuerzo umbral, llamados también plásticos (Viscoplásticos)

Este tipo de fluido se comporta como un sólido hasta que sobrepasa un esfuerzo cortante mínimo (esfuerzo umbral) y a partir de dicho valor se comporta como un líquido. Las curvas de fluidez y viscosidad se representan en la Figura 4.4.

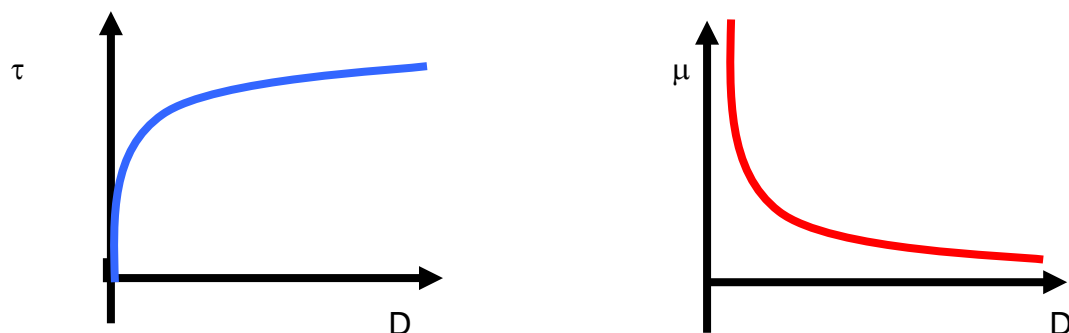


Figura 4.4. Curvas de fluidez y de viscosidad para un fluido plástico

La razón por la que se comportan así los fluidos plásticos es la gran interacción existente entre las partículas suspendidas en su interior, formando una capa llamada de solvatación. Están formados por dos fases, con una fase dispersa formada por sólidos y burbujas distribuidos en una fase continua.

En estos fluidos, las fuerzas de Van der Waals y los puentes de hidrógeno, producen una atracción mutua entre partículas. También aparecen fuerzas de repulsión debidas a potenciales de la misma polaridad.

En este tipo de fluidos se forman coloides cuyas fuerzas repulsivas tienden a formar estructuras de tipo gel. Si las partículas son muy pequeñas poseen entonces una gran superficie específica, rodeados de una capa de adsorción formada por moléculas de fase continua. Gracias a esta capa, las partículas inmovilizan gran cantidad de fase continua hasta que no se aplica sobre ellas un esfuerzo cortante determinado.

Los fluidos plásticos, a su vez, se diferencian en la existencia de proporcionalidad entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación, a partir de su esfuerzo umbral. Si existe proporcionalidad, se denominan fluidos plásticos de Bingham y si no la hay, se denominan solo plásticos.

Las ecuaciones que modelan el comportamiento de los fluidos plásticos son dos:

a) Ecuación generalizada de Bingham:

Se aplica a los fluidos plásticos de Bingham:

$$\tau - \tau_y = \mu |D|^{n-1} \cdot D$$

τ : esfuerzo cortante (Pa)

τ_y : esfuerzo umbral requerido para que el flujo se ponga en movimiento (Pa). Representa el valor del esfuerzo cortante para velocidad de deformación nula

μ : viscosidad aparente (Pa·s)

D: velocidad de deformación (s⁻¹)

n: valor entero

b) Ecuación de Casson:

Se aplica para aquellos fluidos en los que no existe proporcionalidad entre el esfuerzo y la velocidad:

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_y} + \mu_{\infty} \cdot \sqrt{D}$$

Siendo τ : esfuerzo cortante (Pa)

τ_y : esfuerzo umbral (Pa)

D: velocidad de deformación (s⁻¹)

μ : viscosidad plástica definida por Casson

4.4.2 Sistema de medida Cono-plato

Los sistemas cono-plato se utilizan normalmente para muestras con alta viscosidad, pero también da la opción de usarse con líquidos de baja viscosidad. El ángulo del cono (α) es muy pequeño, desde 4° a 1°, como puede observarse en la Figura 4.5. Se elige de forma que la relación entre la velocidad angular y la distancia a la placa sea constante para cualquier punto de esta, es decir, la velocidad de cizalla es constante desde la punta del cono hasta el radio exterior (Re). La ecuación que se usaría para calcular la velocidad de cizalla en la geometría cono-placa es la siguiente.

$$\dot{\gamma}_c = \frac{1}{\tan \alpha} \cdot \Omega = M \cdot \Omega$$

En donde el factor M depende de las características del sensor cono-placa empleado y Ω es la velocidad angular. Por otra parte, el esfuerzo de cizalla viene dado por:

$$\sigma_c = \left(\frac{3}{2 \cdot \pi \cdot Re^3} \right) \cdot \tau$$

Donde Re es el radio exterior del cono.

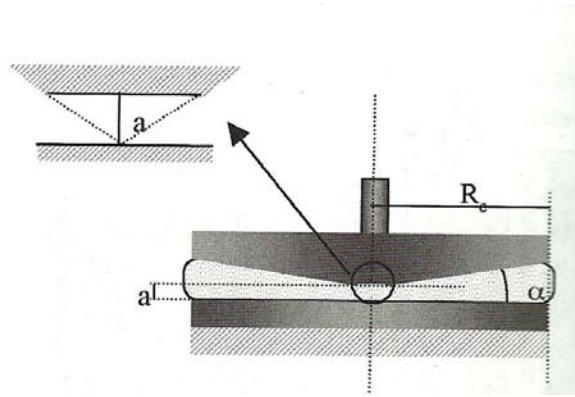


Figura 4.5. Sistema de medida cono-plato

Capítulo 5

Proceso

experimental

Capítulo 5. Proceso Experimental

5.1 Método experimental

5.1.1 Diagrama de flujo del método experimental

Para comprender de manera general las diferentes etapas que componen todo el proceso experimental desarrollado en este proyecto, se puede observar el esquema de la Figura 5.1. En este cuadro se parte de los materiales iniciales hasta la caracterización de las mezclas y su posterior inyección y evolución.

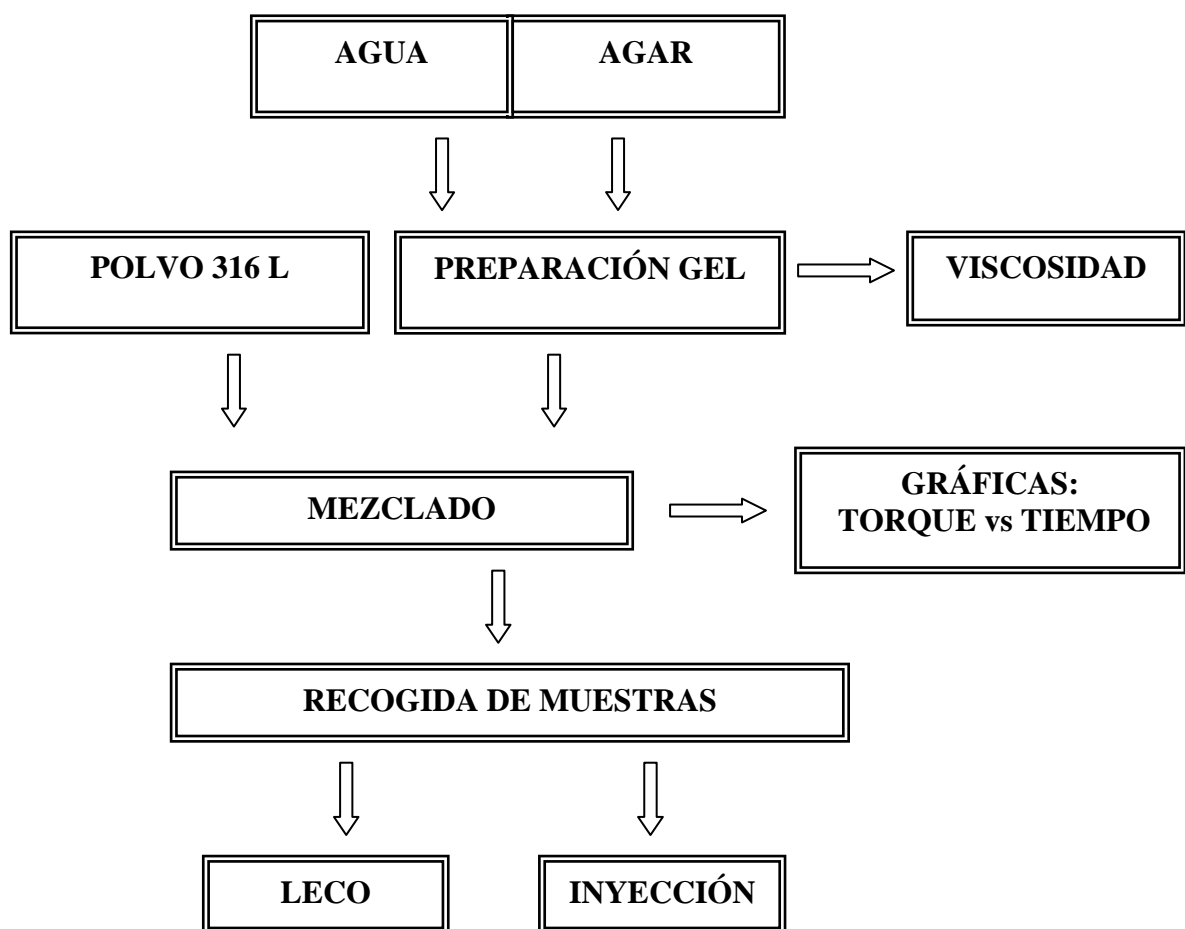


Figura 5.1. Etapas del método experimental.

5.2 Materiales

5.2.1 Polvo metálico

El presente Proyecto se ha realizado mediante polvo metálico de acero inoxidable 316L. Este tipo de aceros se caracterizan por su composición en cromo. Es un tipo de acero austenítico que se caracteriza por ser más resistente a la corrosión que otros aceros cuando se expone a muchos tipos de agentes químicos. El polvo es obtenido por medio de atomización con gas.

5.2.2 Agar - agar

5.2.2.1 Gel

Por sus propiedades de acción protectora, su textura, elasticidad, transparencia relativa y reversibilidad es muy empleado como agente de suspensión, estabilización y espesamiento.

Una característica muy importante en la calidad del agar-agar, es su resistencia a ser vencido, en estado de gel, por la presión. Dentro de este estado físico, el agar-agar presenta una característica física de particular importancia para determinar su calidad, es la fuerza de gel. La Figura 5.2 muestra un ejemplo del gel de agar.

Esta fuerza de gel debe ser medida bajo ciertas condiciones y se define como la presión en g/cm^2 de superficie que resiste un gel, de concentración 1,5% en peso y durante 20 segundos a 20°C .

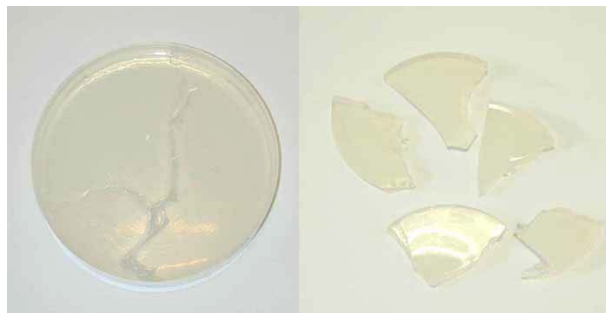


Figura 5.2. Ejemplo gel de agar

5.2.2.2 Fuerza de Gel

Como se mencionó anteriormente, se conoce como fuerza de gel, la presión en g/cm^2 de superficie, que resiste un gel, a una concentración de 1,5% en peso durante 20 segundos a 20°C .

La determinación se realiza tras 15 hrs. de permanencia en proceso de gelificación, tiempo en el que el gel alcanza su máxima resistencia. En general, la fuerza de gel disminuye por vibraciones ultrasónicas, fuertes radiaciones gamma, por agitación intensiva y también por altas temperaturas.

5.2.2.3 Estructura

En su estado natural, el agar-agar se presenta como un carbohidrato estructural de la pared celular de las algas agarofitas, donde existe en la forma de sales de calcio o de una mezcla de sales de calcio y magnesio. Es una mezcla compleja de polisacáridos compuesta por dos fracciones principales: la agarosa, un polímero neutro, y la agarpectina, un polímero con carga sulfatado.

La agarosa, fracción gelificante, es una molécula lineal neutra, esencialmente libre de sulfatos, que consiste en cadenas repetidas de unidades alternadas β -1,3 D-galactosa y α -1,4 3,6-anhidro-L-galactosa. La agarpectina, fracción no-gelificante, es un polisacárido sulfatado (3% a 10% de sulfato) compuesto de agarosa y porcentajes variados de éster sulfato, ácido D-glicurónico y pequeñas cantidades de ácido pirúvico. La proporción de estos dos polímeros varía de acuerdo con la especie del alga, y en la agarosa representa, normalmente, por lo menos dos tercios del agar-agar natural. En la Figura 5.3 y 5.4 se muestran la estructura del agar-agar.

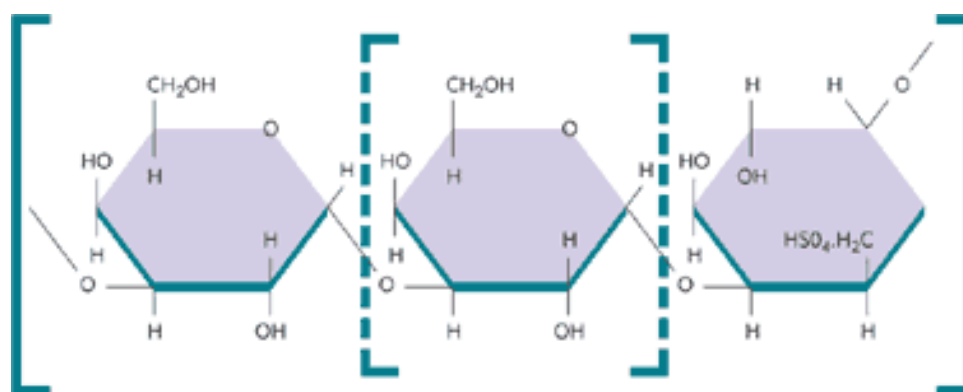


Figura 5.3. Estructura del agar

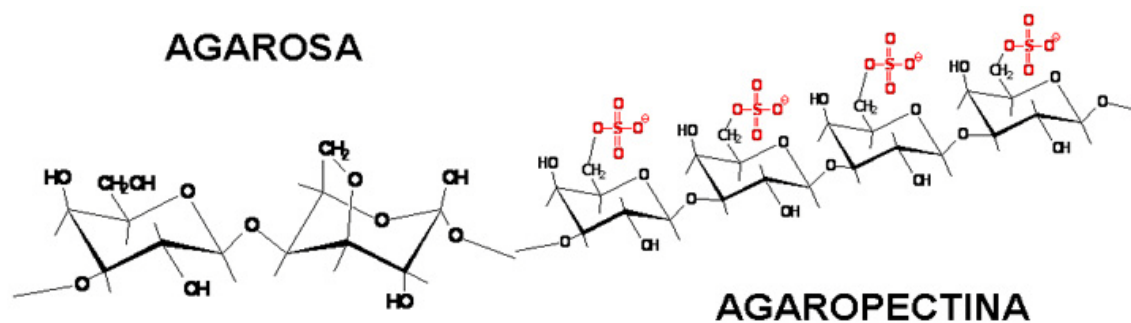


Figura 5.4. Estructura de la agarosa y la agarpectina

5.2.2.4 Proceso de producción

El agar-agar puede presentarse en diversas formas: polvo, copos, barras e hilos. Para aplicaciones industriales el agar-agar en polvo es lo más utilizado.

5.2.2.5 Propiedades

a) Solubilidad

El agar-agar es insoluble en agua fría pero se expande considerablemente y absorbe una cantidad de agua de hasta veinte veces su propio peso. La disolución en agua caliente es rápida y puede observarse la formación de un gel firme a concentraciones tan bajas como 0,50%. El agar-agar en polvo seco es soluble en agua y otros solventes a temperaturas de 95° a 100° C.

b) Gelificación

La fracción gelificante del agar-agar posee una estructura de doble hélice. Esta estructura se reúne para formar una estructura tridimensional que retiene las moléculas de agua en sus intersticios y forma, así, geles termorreversibles. La propiedad de gelificación del agar-agar es debida a los tres átomos de hidrógeno ecuatorial en los residuos de 3,6-anhidro-L-galactosa, que limitan la molécula para formar una hélice. La interacción de las hélices causa la formación del gel.

En lo que se refiere al poder de gelificación, el agar-agar es notable entre los hidrocoloides. El gel de agar-agar puede ser obtenido en soluciones muy diluidas que contengan tan solamente una fracción de 0,5% a 1,0% de agar-agar. El gel es rígido, posee formas bien definidas y puntos de fusión y de gelificación precisos. Además, demuestra claramente los interesantes fenómenos de sinéresis (extrusión espontánea de agua a través de la superficie del gel en reposo) e histéresis (intervalo de temperatura entre las temperaturas

de fusión y gelificación). La gelificación ocurre a temperaturas muy inferiores a la temperatura de fusión. Una solución de 1,5% de agar-agar forma un gel al ser enfriado para una temperatura de 32° a 45° C y la fusión de tal gel no ocurre a temperaturas inferiores a 85° C. La fuerza de gel del agar-agar es influenciada por los factores concentración, tiempo, pH y contenido de azúcar. El pH afecta notablemente la fuerza de gel del agar-agar: la disminución del pH disminuye la fuerza de gel. El contenido de azúcar también tiene un efecto considerable sobre el gel de agar-agar, pues su aumento resulta en un gel con mayor dureza pero con menor cohesión.

c) Viscosidad

La viscosidad de una solución de agar-agar es influenciada y dependiente de la fuente de materia prima. La viscosidad a temperaturas superiores al punto de gelificación es relativamente constante entre los pH de 4,5 a 9,0. Sin embargo, una vez iniciada la gelificación, a temperatura constante, la viscosidad aumenta con el tiempo.

d) Estabilidad

Una solución de agar-agar posee una carga levemente negativa. Su estabilidad depende de dos factores: hidratación y carga eléctrica. La eliminación de ambos factores resulta en la floculación del agar-agar. Las soluciones de agar-agar expuestas a altas temperaturas durante períodos prolongados pueden degradarse, lo cual resulta en la disminución de la fuerza de gel después de la disminución de la temperatura y de la formación de éste. Este efecto de disminución de la fuerza de gel es intensificado con la disminución del pH. Por lo tanto, debe evitarse la exposición de soluciones de agar-agar a altas temperaturas y pH menores de 6,0 durante períodos prolongados. El agar-agar en la forma seca no está sujeto a contaminación por microorganismos. Sin embargo, las soluciones y los geles de agar-agar son medios fértiles de contaminación por bacterias y hongos, y deben tomarse las debidas precauciones para evitar el crecimiento de microorganismos.

e) Propiedades generales

En la Tabla 5.1 se presentan las propiedades más relevantes del agar.

Tabla 5.1. Propiedades generales de agar

APARIENCIA	POLVO AMARILLENTO
Tamaño de partícula	100 mesh
Contenido de Humedad	Max 18 %
pH	6.8 - 7
Fuerza de gel (1.5 % sol a 20°C)	700- 1000 g/cm2
Viscosidad	10-100 cps
Punto de fusión	85 a 95 °C

5.2.3 Agua destilada

El agua destilada está libre de impurezas e iones. Por medio de la destilación se consigue un agua carente de cloruros, calcio, magnesio y fluoruros. Su fórmula química es H₂O.

El oxígeno es más electronegativo que el hidrógeno y atrae con más fuerza a los electrones de cada enlace covalente. El resultado de esta diferencia de electronegatividades provoca que la molécula de agua, aunque tiene una carga total neutra (igual número de protones que de electrones), presenta una distribución asimétrica de sus electrones, lo que la convierte en una molécula polar, alrededor del oxígeno se concentra una densidad de carga negativa. El ángulo entre los enlaces H-O-H es de 104'5°.

Su disposición geométrica molecular queda definida en la Figura 4.4.

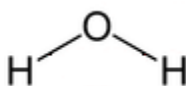


Figura 5.5. Disposición geométrica del agua

5.3 Equipos utilizados

5.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, suministrando información morfológica del material analizado.

Con este instrumento se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que se trabaja. Las principales ventajas del SEM son, la alta resolución, la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras a examinar.

Para el estudio de materiales, sus aplicaciones, son muy variadas:

- Caracterización microestructural de materiales.
- Identificación, análisis de fases cristalinas y transiciones de fases en diversos materiales tales como metales, cerámicos, materiales compuestos, semiconductores, polímeros y minerales.
- Composición de superficies y tamaño de grano.
- Valoración del deterioro de materiales, determinación del grado de cristalinidad y presencia de defectos.
- Identificación del tipo de degradación: fatiga, corrosión o grado de fragilidad.

El funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido es el siguiente:

Un haz de electrones con una energía comprendida entre 1 y 50 keV se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. La señal emitida por los electrones y radiación resultante del impacto sobre el material a investigar, se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra. En el estudio realizado se utilizó para observar la morfología y apariencia de los granos del polvo metálico. Se encuentran partículas en torno a los 20 micrómetros. Como se

comentó anteriormente, se caracteriza por su alto porcentaje en cromo al ser un acero inoxidable (18 %), además de Fe y Ni. Para el caso del agar, se utilizó sobre todo para ver su composición en C, O, KCl, NaCl ya que tal composición podrá influir y explica la oxidación del gel. Para el agar, se utilizó una película conductora metálica de oro para recubrir la muestra debido a la escasa conductividad eléctrica y evitar que ésta se cargue.

El modelo del microscopio electrónico de barrido utilizado es un POLARON SL7610 SPUTTER COATER.

5.3.2 Picnómetro de helio

Cabe destacar que lo primero que se realizará serán las medidas de las densidades de los distintos componentes que se van a utilizar (agar, polvo metálico 316L) para poder calcular y estimar las composiciones que se necesitan para cada uno de ellos para las futuras mezclas.

El picnómetro de helio permite determinar la densidad real de una muestra. Su principio de funcionamiento se basa en la introducción en una celda de volumen conocido, una muestra de masa conocida. Se introduce entonces en la celda helio a sobrepresión de forma que el gas ocupe todo el volumen de la celda no ocupado por la muestra.

De esta forma y dado que el volumen de la celda es conocido se puede determinar el volumen real ocupada por la muestra y, dado que su masa es conocida, determinar la densidad real del material. La Figura 5.6 muestra el picnómetro que se uso para la medida de las densidades.



Figura 5.6. Picnómetro de helio

5.3.3 Equipo Mezclador

La mezcladora que se va a utilizar es una Rheomix 600p con la ayuda de un software informático llamado “HAAKE polylab System”, desde donde se controlarán los factores de procesado.

A continuación se procede a enunciar algunas de las características de la Rheomix 600p:

- Su refrigeración se realiza por un caudal de aire comprimido, que varía dependiendo de la elección de la temperatura en la máquina. Como mínimo debe ser superior a 15 l/min y se debe mantener una presión recomendada por el fabricante de 3 bares para trabajar a temperaturas inferiores a 300 °C.
- El depósito o cámara donde se lleva a cabo el mezclado tiene un volumen de 120 cm³, pero los rotores ocupan 51 cm³. Aunque posee un volumen máximo de 69 cm³, una medida estándar de seguridad comúnmente aplicada es no sobrepasar el 70% de la capacidad neta.
- La temperatura máxima que se puede alcanzar con este tipo de máquina y que no se debe superar es de 450 °C.

Las temperaturas que se utilizan se pueden ver en cada uno de los experimentos que se realizan.

El control de temperatura es automático y de muy fácil seguimiento con la ayuda del programa HAAKE Polylab System. El soporte informático divide a la mezcladora en tres zonas, siendo posible la selección en cada zona de la temperatura deseada como puede observarse en la Figura 5.7.

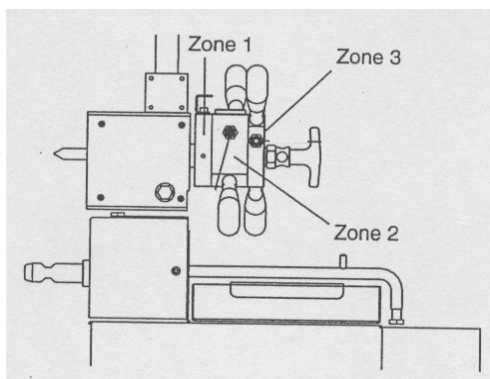


Figura 5.7. Esquema de las tres zonas de la mezcladora.

- La mezcladora esta constituida por dos rotores que pueden observarse en la Figura 5.8, que giran en sentidos opuestos.



Figura 5.8. Vista de los rotores sin las zonas 2 y 3 (izquierda). Vista de la mezcladora sin la zona 3 (derecha).

- Para evitar el desgaste del equipo, la cámara y los depósitos están recubiertos por nitruro de titanio.
- El par de torsión o torque que ofrece el material al ser cizallado dentro de la cámara durante el proceso de mezclado, es medido por un sensor. El par de torsión es un parámetro proporcional a la viscosidad de la mezcla. No proporciona un valor real, pero permite realizar comparaciones entre diferentes composiciones. Se elaborarán gráficas que reflejan la variación del par de torsión con respecto al tiempo.

5.3.4 Equipo empleado en el proceso de inyección

- La inyectora que en un principio se va a usar para el proceso de moldeo por inyección de las piezas, ha sido un modelo denominado por su fabricante como BIMBA FLAT-1. En el caso de la inyección de la mezcla se sufrirán grandes limitaciones, debido a la adherencia existente entre el polvo y el gel, de modo que se impedía la expulsión de la pieza. Debido a la presión ejercida el agua de la mezcla se escapa dando lugar a una mezcla imposible de inyectar y por tanto es una fuerte desventaja.
- Durante la inyección se deben controlar diferentes parámetros para que el resultado de la pieza inyectada sea el deseado. El control del proceso es una tarea fundamental debido a que no se puede corregir ningún defecto de inyección en las etapas posteriores [35]. Los parámetros a

controlar son las temperaturas de la mezcla y del molde, la presión de inyección y de mantenimiento y la velocidad de inyección.

- Al margen de estos parámetros es preciso tener en cuenta la influencia de otros aspectos relevantes como son el diseño del molde y sus canales de alimentación los cuales deben permitir un llenado del molde progresivo y correcto.
- Algunos ejemplos de las causas más comunes que generan defectos en las piezas durante el proceso de inyección son la utilización de una presión de inyección demasiado baja que provoca un llenado incompleto del molde, o el efecto contrario producido por una presión demasiado alta que causa la adherencia del material en las paredes o la formación de rebabas entre la línea de separación de las dos mitades del molde, como ocurre en nuestro caso. Una excesiva velocidad de inyección o una elevada temperatura hacen que el flujo de inyección se vuelva turbulento provocando problemas de llenado del molde. Una temperatura demasiado baja, lleva asociado un inevitable aumento de la viscosidad del termoplástico impidiendo un llenado correcto del molde.

5.3.5 Equipo de medida de la viscosidad. Reómetro cono-plato

Se hará uso de un reómetro de tipo cono-plato CVR con software Brohlin. Estos aparatos están constituidos por un disco y un cono de ángulo en el vértice muy próximo a los 180° , en los que la superficie cónica, gira alrededor del eje perpendicular que pasa por su centro, mientras el plato permanece estático. El polímero, o gel en este caso a analizar se coloca entre el plato y el cono, como muestra la Figura 5.9. El cono se baja hasta que su vértice contacta con el plato. Como el ángulo entre cono y plato es de 4° o menos, la tensión cortante puede suponerse uniforme a través del flujo.



Figura 5.9. Reómetro cono-plato

Como se observa en la Figura 5.10 cuando un líquido cualquiera se coloca entre el cono y el plato y se hace girar uno de ellos con respecto del otro, con una velocidad se pone de manifiesto la existencia de un par de arrastre, M . A partir de ambos valores resulta posible obtener los reogramas correspondientes al líquido en cuestión.

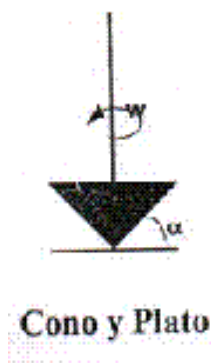


Figura 5.10. Par de arrastre provocado en el reómetro

En el estudio es necesario utilizar el reómetro cono-plato para medir las viscosidades de las diferentes composiciones de geles que se usarán para la etapa de mezclado con el polvo metálico y poder así llegar a la conclusión de cual sería el más oportuno para obtener las mejores propiedades para el futuro feedstock. Los ensayos se realizarán aplicando un determinado esfuerzo cortante sobre los geles escogidos.

5.3.6 Analizador de carbono y azufre. Leco CS-200

Las cantidades de C y S son analizadas mediante la combustión de la muestra. Esta combustión se realiza mediante un horno de resistencias para el caso de sustancias orgánicas y mediante un horno de inducción para el caso de sustancias inorgánicas.

Una vez quemada la muestra el C y el S se transforman en CO_2 y SO_3 respectivamente. Posteriormente, los gases son arrastrados por un flujo de O_2 . Las cantidades de C y S finales son calculadas midiendo las cantidades de estos gases mediante detectores por absorción de infrarrojos.

Se observa el porcentaje de oxígeno y azufre de cada pieza realizada con su composición determinada.

Características:

- Análisis de las cantidades de Carbono y Azufre en cualquier tipo de muestra, tanto orgánica como inorgánica
- Sensibilidad en la medida: 0.1 ppm de C y S para 500mg de muestra
- Análisis Fraccionado: Posibilidad de medir por separado las cantidades de carbono y azufre libre y ligado en forma de carburos y sulfuros
- Determinación de la cantidad de carbono inorgánico total presente en una muestra



Figura 5.11. Leco CS-200

5.4 Preparación del feedstock

A la hora de la realización del feedstock se decide intentarlo por medio de 2 métodos para ver cuál era el que daba mejores resultados de viscosidad y de resistencia en verde. La preparación del feedstock se podrá elaborar según dos pasos:

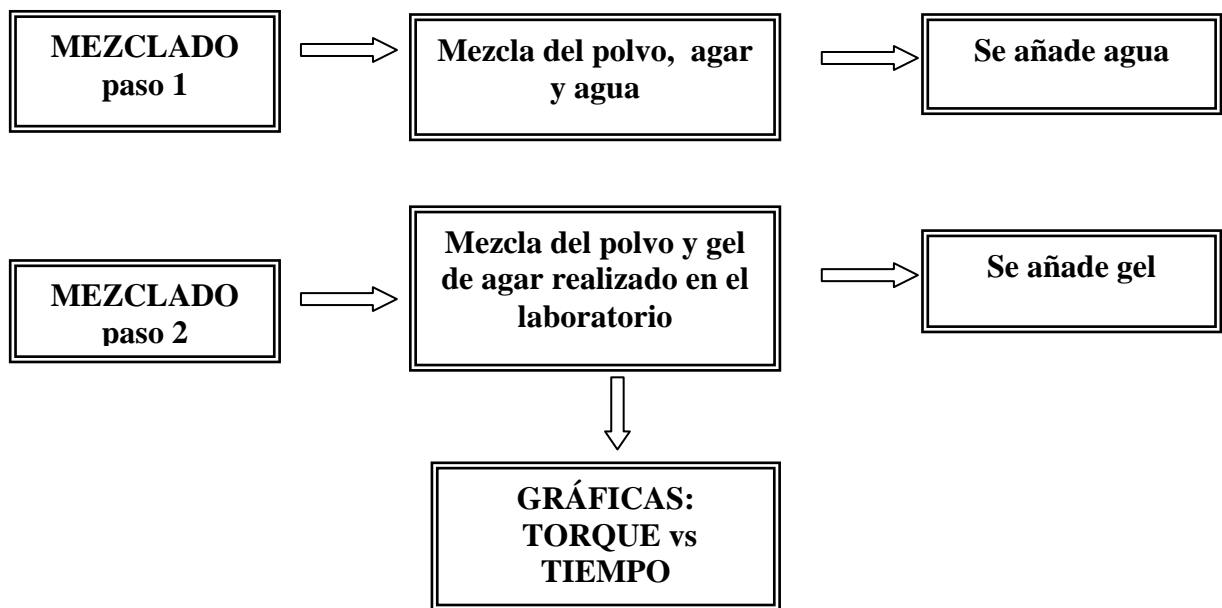


Figura 5.12. Métodos para la preparación del feedstock

En el caso del método 1, éste se realizará como se comenta en la Figura 5.12 utilizando un porcentaje en torno al 80 – 90 % de polvo de acero, 7-15 % de agua y 1-3 % de agar. Se procede a verter el polvo en la mezcladora junta al agar para, a continuación, verter 1 ml de agua cada 5 minutos para ver las consecuencias y como se comporta la mezcla.

En el caso del método 2, el agua vertida cada cierto tiempo en la mezcladora será sustituida por el uso de geles de agar, preparados anteriormente en el laboratorio.

Se procederá a centrarse en gran parte en el método 2, ya que es el método sobre el que se quiere investigar y experimentar para compararlo con el método 1, sobre el cuál ya se saben algunas de las desventajas que se quieren mejorar, residiendo la diferencia entre los dos métodos, en la manera de realizar el mezclado y ver sus consecuencias.

Se debe ser consciente de la importancia del proceso de mezclado, en el conformado de piezas mediante el uso de geles pues varios de los estudios posteriores van a estar condicionados por este primer proceso experimental.

En este proyecto va a ser utilizado un equipo mezclador interno como se observa en la Figura 5.13.



Figura 5.13. Equipo mezclador

5.4.1 Desarrollo del proceso de mezclado

Para que se obtenga la mezcla deseada, se han realizado un conjunto de experimentos con diferentes proporciones en peso de polvo, agar y. Como se ha comentado con anterioridad, el límite máximo admisible en volumen de material que se puede introducir en el depósito de mezclado es de 48 cm^3 . No se debe sobrepasar en ningún caso esta cantidad por seguridad.

Una vez que son conocidas las cantidades de los diferentes constituyentes que van a ser mezclados, deben seleccionarse los parámetros de mezclado.

- Los diferentes parámetros de procesado que se van a seleccionar desde la mezcladora durante la fabricación del material son la temperatura, la velocidad de giro de los husillos y el tiempo de mezclado. Estos parámetros se seleccionan en el software de soporte técnico de manera sencilla e intuitiva.
- Por defecto no se ha establecido un tiempo de ensayo. Debido a que según los resultados que se vayan experimentando se alargará más o menos el proceso. En un principio la mayoría no estarán por encima de 1 hora.
- Una vez que se han seleccionado los parámetros y se han reflejado en el programa de la mezcladora, es necesario hacer un recalibrado del

punto de torque para establecer su valor con la cámara vacía antes de empezar cada experimento.

- Los ensayos realizados se ha optado por realizarlos de dos maneras. Realizando la mezcla con polvo e ir añadiendo gel ya fabricado en el laboratorio, o polvo y agar e ir añadiendo agua.
- En el esquema que se muestra en la Figura 5.14 se puede observar donde está la boquilla de entrada para introducir los constituyentes (1), el émbolo que empuja el material dentro de la cámara (2) y el pestillo de seguridad (3).

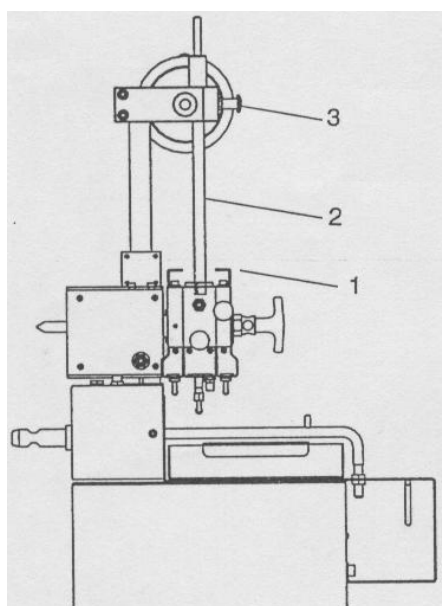


Figura 5.14. Esquema de perfil de la mezcladora

- Después de 45 - 60 minutos o menos en caso de que se observen signos de degradación, se procede a recoger lo mejor posible la mezcla creada para no dejar residuos.
- Una vez se ha moldeado y dejado secar el producto, se introduce en una bolsa marcada con el número del experimento, para hacer en un futuro diferentes pruebas sobre la muestra. Se debe ser precavido en la manipulación de las muestras para reducir su contaminación y hacer más fiables los resultados obtenidos. Una mala manipulación puede provocar la ruptura y creación de poros.
- El último paso consiste en la limpieza íntegra de la máquina por medio de cepillado o raspado, para que no se contaminen con restos los posteriores experimentos. Se utilizará agua como disolvente para la limpieza de la máquina.

- El programa registra el curso del experimento con un gráfico que refleja el torque o par de torsión frente al tiempo de duración del ensayo. Los datos de la gráfica también se pueden estudiar por medio de una tabla proporcionada por el mismo programa, pero como es lógico de forma menos intuitiva.

5.5 Polvo de acero, agua y agar

5.5.1 Método 1. Mezclado del polvo de acero, agua y agar

Se procede a realizar el mezclado directamente en la mezcladora y se verterá agua cada cierto tiempo para ver en la gráfica su influencia. En un principio se buscará encontrar las características y las ventajas de este método y sacar conclusiones posteriormente de cual sería más oportuno usar o si será mejor para un uso industrial una vez comparado con el método 2.

- Elementos utilizados: Polvo de acero 316L, agar y agua.
- Pesado del polvo y del agar y de la cantidad de agua que se utilizará en el experimento.
- Se utilizan 150 gramos de polvo en la mezcladora
- Se verterá 1 ml de agua cada 5 minutos para ir observando con detalle los cambios.
- Se fija la T y la velocidad de la mezcladora. Una velocidad de 40 rpm y una T de 30 °C
- Se fija el tiempo que se desea que dure el experimento, como máximo 1 hora.

5.5.1.1 Mezcla AG-A

El ensayo se ha realizado vertiendo 1 ml de agua cada 5 minutos en la mezcladora a una temperatura de 30°C, excepto en los primeros 5 minutos durante los cuales se verterá sólo el agar para que se vaya mezclando con el polvo

La Tabla 5.2 muestra la composición de la mezcla y la Tabla 5.3 las condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG-A.

Tabla 5.2. Composición de la mezcla denominada AG-A

CONSTITUYENTE	PESO	% PESO
Polvo	150 g	91,46
Agua	12 g	7,3
Agar	1.6 g	1
Ac. Bórico	0.4 g	0.23

Tabla 5.3. Condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG-A

TEMPERATURA	30°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	40 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	75 min

5.5.1.2 Mezcla AG-B

En este experimento se observará que ocurre con la misma composición, pero si la mezcla que se está realizando sufre una variación de la T° a 80 °C, y se desciende drásticamente a los 30 minutos a 25 °C. Este experimento se ha realizado para ver los cambios que experimenta la mezcla cuando existen variaciones drásticas y como influyen en la viscosidad. Al igual que en el caso anterior se verterá 1 ml de agua cada 5 minutos excepto durante los primeros 5 minutos en los que se deja que se mezcle el agar con el polvo.

La Tabla 5.4 muestra la composición de la mezcla y la Tabla 5.5 las condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG-B.

Tabla 5.4. Composición de la mezcla denominada AG-B

CONSTITUYENTE	PESO	% PESO
Polvo	150 g	91
Agua	12 g	7,2
Agar	2.42 g	1,5
Ac. Bórico	0.4 g	0.24

Tabla 5.5. Condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG-B

TEMPERATURA	80°C – 30 °C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	40 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	100 min

5.5.1.3 Mezcla AG-C y AG-D

Debido a que en los experimentos anteriores la mezcla se seca muy rápido se decide iniciar el experimento con 10 ml de agua (AG-C) y 15 ml (AG-D) de agua nada más comenzar, y a partir de ahí verter 1 ml cada 2 minutos en el caso de AG-C y 2 ml cada 5 minutos en el caso AG-D para ver el comportamiento de la mezcla.

La Tabla 5.6 muestra la composición de la mezcla y la Tabla 5.7 las condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG-C.

Tabla 5.6. Composición de la mezcla denominada AG-C

CONSTITUYENTE	PESO	% PESO
Polvo	150 g	83
Agua	10 + 18 = 28g	15.5
Agar	3,14 g	1,5

Tabla 5.7. Condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG-C

TEMPERATURA	30 °C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	40 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	45 min

Se observa que al verter agua cada 2 minutos, le cuesta estabilizarse ya que hay demasiados cambios en poco tiempo, así que ese es el motivo por el cual se varía a 2 ml cada 5 minutos para que le de tiempo a estabilizarse y ver los cambios de una manera adecuada.

La Tabla 5.8 muestra la composición de la mezcla y la Tabla 5.9 las condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG-D.

Tabla 5.8. Composición de la mezcla denominada AG-D

CONSTITUYENTE	PESO	% PESO
Polvo	150 g	83
Agua	15 + 13 = 28 g	15,5
Agar	3,14 g	1,5

Tabla 5.9. Condiciones de procesamiento para fabricar la mezcla AG-D

TEMPERATURA	30 °C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	40 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	45 min

5.6 Gel y polvo de acero

Realización del gel de agar y agua con distintos porcentajes de agar para ver cómo influyen en la mezcla futura y mezclar el gel creado, vertiéndolo cada cierto tiempo en la mezcladora con el polvo metálico elegido.

Para la realización de este método se seguirán por tanto 3 pasos:

- Preparación de los geles con sus correspondientes composiciones de agar
- Pruebas reológicas para medir la viscosidad de los geles y ver cuál pueden ser los más adecuadas
- Pruebas de mezclado y obtención de conclusiones según las gráficas observadas

5.6.1 Preparación del gel. Paso 1

El objetivo será la preparación de gel de agar. Los componentes utilizados para realizar la mezcla son el agar en polvo y el agua destilada. Los elementos utilizados para realizar la preparación son la placa calefactora con agitador magnético, varilla para agitar manualmente, horno, balanza, recipientes de 10 y 40 cm³.

Se preparan distintas composiciones en peso de agar con el objetivo de mezclarlo en etapas posteriores con el polvo 316L.

- Agar en 0.5 % (AG1)
- Agar en 1% (AG2)
- Agar en 1.25%
- Agar en 1.5% (AG3)
- Agar en 2% (AG4)
- Agar en 2.5 % (AG5)

A continuación se exponen las Tablas de la 5.10 a la 5.15 con la composición en agar y agua.

Tabla 5.10. Composición del gel agar 0.5 %

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Agua	99.5
Agar	0,5

Tabla 5.11. Composición del gel agar 1 %

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Agua	99
Agar	1

Tabla 5.12. Composición del gel agar 1.25 %

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Agua	98.75
Agar	1,25

Tabla 5.13. Composición gel agar 1.5 %

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Agua	98.5
Agar	1.5

Tabla 5.14. Composición del gel agar 2 %

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Agua	98
Agar	2

Tabla 5.15. Composición del gel agar 2.5 %

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Agua	97.5
Agar	2.5

En la figura 5.13 se observa el diagrama de flujo de la preparación del gel.

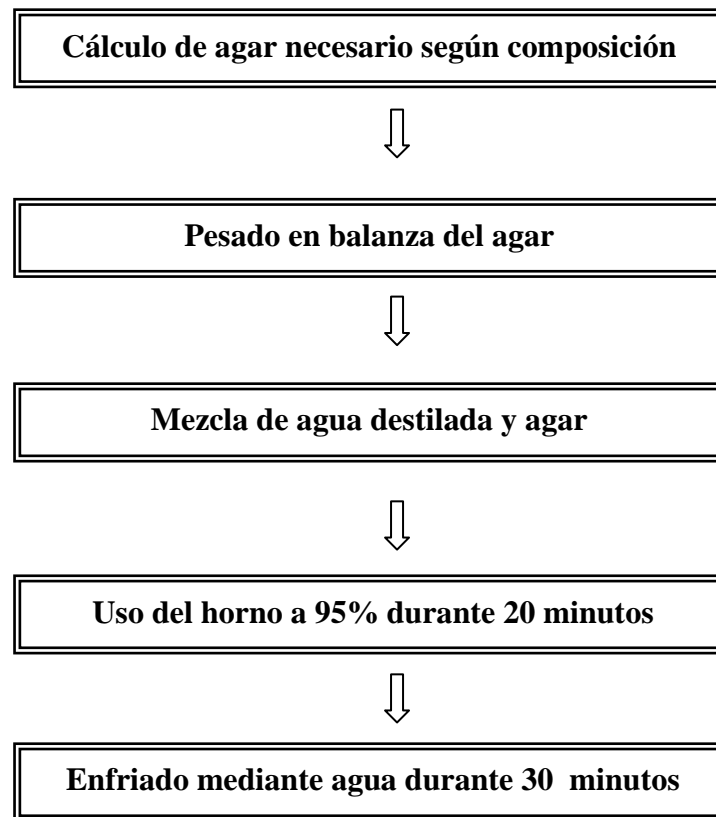


Figura 5.13. Diagrama de flujo de la preparación del gel

A continuación se comentan brevemente los pasos para una correcta preparación.

- Cálculo en gramos del agar necesario que se deben usar, tanto en los recipientes de 10 cm³ como de 40 cm³
- Pesado en la balanza de las cantidades calculadas anteriormente
- Se llena el resto de los recipientes con agua destilada a T° ambiente
- Agitarlo para que se disuelva.
- Uso de una placa calefactora o el horno a temperaturas superiores a 95 °C durante 20 -25 minutos ya que tras varias pruebas a temperaturas menores no se disolvía totalmente. El tiempo en parte dependerá de la cantidad de gel que se quiere realizar
- Una vez realizado el calentamiento se llega al paso más importante, el enfriado, que es en la etapa en la que se alcanzará la gelificación del gel.

Para que este sea lo más homogéneo posible es muy importante que todo el recipiente esté al menos a 40°C. Para asegurarse de que gelificaba se introducen los recipientes cerrados en agua fría. También se puede realizar a temperatura ambiente

- Se deja enfriar durante 30 minutos, aunque a los 5 minutos ya se comenzarán a ver las primeras señales de gelificación



Figura 5.14. Aspecto del gelificante

En la Figura 5.14 se muestra un ejemplo del aspecto del gelificante.

5.6.2 Caracterización Reológica. Paso 2

Como se ha comentado anteriormente, para la realización de los experimentos, se optó por usar un reómetro cono-plato. El objetivo será medir la viscosidad de los geles que posteriormente utilizaremos para el feedstock y ver cual es el que tiene una mayor fuerza de gel y por tanto podrá darle mayor viscosidad a la mezcla futura.

- Selección de los geles de los cuales se quiere medir la viscosidad. En este caso serán Agar 0.5%, 1%, 1.5% y 2%
- Descarte de geles con los que no se puede realizar el experimento. A partir de geles con composición 2.5 % no salen bien las pruebas con este tipo de reómetro
- Selección de esfuerzo cortante a aplicar sobre los geles. Se elegirá el intervalo 5-100 Pa o 5-60 Pa porque con esfuerzos mayores el gel sale dispersado.

- Se fijará la una temperatura ambiente de 25 °C para que no afecte a los geles durante el proceso
- Obtención de la viscosidad. Se realizarán 3 pruebas sobre cada muestra de gel para obtener unos datos más precisos y poderlos comparar para ver si el gel es homogéneo
- Se retira el gel y se limpian el cono y plato

5.6.3 Método 2. Mezclado del gel y el polvo metálico. Paso 3

El método 2 consistirá en la mezcla del gel cada cierto tiempo con el polvo metálico ya dispuesto en la mezcladora.

- Elementos utilizados: Polvo de acero 316 L y gel de agar de composiciones 1, 1.5, 2 y 2.5 %.
- Pesado del polvo y del gel necesario (se citan las composiciones que tendrán que tener el agua y el agar que forman el gel respecto al total de la mezcla).

A continuación se exponen las tablas de la 5.16 a la 5.19 con la composición en polvo, agar y agua para la realización de la mezcla en el pertinente equipo.

Tabla 5.16. Composición de la mezcla denominada AG1

CONSTITUYENTE	PESO	% PESO
Polvo	250 g	93,28 %
Agua	17.91 g	6,68 %
Agar (0.5%)	0.09 g	0,04 %

Tabla 5.17. Composición de la mezcla denominada AG2

CONSTITUYENTE	PESO	% PESO
Polvo	250 g	93,28 %
Agua	17.82 g	6,64 %
Agar (1%)	0.18 g	0,1 %

Tabla 5.18. Composición de la mezcla denominada AG3

CONSTITUYENTE	PESO	% PESO
Polvo	250 g	93,2 %
Agua	17.73 g	6,61 %
Agar (1,5%)	0.27 g	0,19 %

Tabla 5.19. Composición de la mezcla denominada AG4

CONSTITUYENTE	PESO	% PESO
Polvo	250 g	93.2 %
Agua	17.64 g	6.58 %
Agar (2%)	0.36 g	0.22 %

Tabla 5.20. Composición de la mezcla denominada AG5

CONSTITUYENTE	PESO	% PESO
Polvo	250 g	93.2 %
Agua	17.55 g	6.54 %
Agar (2,5%)	0.45 g	0.26 %

Hay que tener en cuenta que la proporción en agar y agua se ha calculado sabiendo antes la proporción de gel que se utilizaba respecto a la del polvo. En todos los casos se utilizarán 18 gramos de gel (en torno al 7%) y 250 gramos de polvo metálico (en torno al 93%).

- Se utilizan 250 gramos de polvo
- Se vierten 5 gramos de gel cada 5 minutos para el primer experimento ó 2g cada 5 minutos, para ver qué manera es mejor para la formación del gel. Se aprovechará el momento en que se abre la mezcladora para verter el gel para observar si el mezclado se está realizando correctamente
- Se fija la T y la velocidad de la mezcladora. Una velocidad de 40 rpm y una T de 30 °C
- Se fija el tiempo que se desea que dure el experimento como máximo. 1 hora

5.6.3.1 Mezcla AG1

El primer experimento se basará en verter 5 gramos de gel cada 5 minutos hasta que no tolere más y la viscosidad sea casi nula. Durante los primeros 5 minutos se dejará girar el polvo solo y una vez observado que todo está correcto se inicia el proceso con el gel.

Este es un experimento que servirá para saber cual es la mejor forma para realizar el mezclado con el gel, y como se absorbe mejor. Por ello se ha decidido probarlo de dos maneras. Vertiendo 5 gramos cada 5 minutos o 2 gramos cada 5 minutos. Se comenzó vertiendo en un principio con cantidades que se consideran pequeñas para ver con facilidad los cambios que se iban llevando a cabo en la mezcla.

La Tabla 5.21 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) del gel utilizado y la Tabla 5.22 las condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG1.

Tabla 5.21. Composición del gel utilizado en mezcla AG1

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Agua	99.5
Agar	0.5

Tabla 5.22. Condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG1

TEMPERATURA	30°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	40 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	50 min

5.6.3.2 Mezcla AG2

El resto de experimentos se realizarán vertiendo 2 gramos cada 5 minutos. En primer lugar se procederá a verter el polvo dentro de la mezcladora y se dejará que gire en torno a unos 5 minutos. A los 5 minutos se procede a verter los primeros 2 gramos de gel del porcentaje indicado. En el minuto 10 se vuelven a verter 2 gramos y así sucesivamente.

La Tabla 5.23 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) del gel utilizado y la Tabla 5.24 las condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG2.

Tabla 5.23. Composición del gel denominado AG2

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Agua	99
Agar	1

Tabla 5.24. Condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG2

TEMPERATURA	30°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	40 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	50 min

5.6.3.3 Mezcla AG3

La Tabla 5.25 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) del gel utilizado y la Tabla 5.26 las condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG3.

Tabla 5.25. Composición del gel denominado AG3

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Agua	98.5
Agar	1.5

Tabla 5.26. Condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG3

TEMPERATURA	30°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	40 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	50 min

5.6.3.4 Mezcla AG4

La Tabla 5.27 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) del gel utilizado y la Tabla 5.28 las condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG4.

Tabla 5.27. Composición del gel denominado AG4

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Agua	98
Agar	2

Tabla 5.28. Condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG4

TEMPERATURA	30°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	40 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	50 min

5.6.3.5 Mezcla AG5

La Tabla 5.29 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) utilizada y la Tabla 5.30 las condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG5.

Tabla 5.29. Composición del gel denominado AG5

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Agua	97.5
Agar	2.5

Tabla 5.30. Condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG5

TEMPERATURA	30°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	40 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	50 min

5.7 Etapa de inyección y moldeado

5.7.1 Desarrollo del proceso de inyección

Para la inyección del feedstock, se optó por introducirlo acto seguido de la realización del experimento en la mezcladora, con el objetivo de evitar la exposición del material con la atmósfera ambiental, e intentar de esta manera reducir su degradación por la inevitable pérdida de agua. Además el feedstock

realizado se secaba con gran facilidad haciendo imposible en caso de esperar un tiempo, su inyección.

Las etapas principales del proceso de inyección son las siguientes [35]:

- Se cierra el molde que se quiere inyectar con una determinada presión, previo calentamiento del mismo y de la cámara de inyección. La temperatura de estas dos componentes coincide con la que se utilizó en la mezcladora para fabricar el termoplástico
- El feedstock se introduce en la inyectora por la tolva de entrada de la misma. Una vez que se ha determinado el volumen de la cavidad del molde, se dosifica un volumen extra denominado “cojín de masa” que es el volumen mínimo de material que debe quedar en la cámara de inyección durante el proceso de inyección y postpresión. Dicho volumen debe ser suficiente para que en la etapa de postpresión se pueda compactar el material y completar el llenado del molde
- La unidad de inyección se aproxima hasta la boquilla del molde
- Se inyecta el feedstock en el molde por la presión que ejerce el pistón sobre el material. El pistón empuja el material y provoca una velocidad denominada velocidad de llenado. Cuando se considera que la cavidad del molde esta llena, se procede a la aplicación de la postpresión o presión de mantenimiento. Su función es asegurar la dimensionalidad de la pieza, evitando la contracción debida al enfriamiento de la pieza en el molde (que generaría defectos como rechupes en el material)
- El pistón retrocede hasta su posición inicial, permitiendo llenar de nuevo la unidad de inyección con nuevo material para el siguiente ciclo. Mientras tanto, en el molde, se produce la total solidificación y enfriamiento de la pieza
- Se produce la expulsión de la pieza mediante la apertura del molde y la acción de los expulsores

Debido a los problemas que se explicarán en el caso de resultados, se procedió a realizar el moldeo de manera manual mediante moldes comunes a temperaturas de 70° C que permitieran que el feedstock se fuera secando poco a poco y fuera más manejable a la hora de darle forma.

5.8 Etapa de secado y sinterizado

- Se mantienen las piezas una vez moldeadas en lugar seco durante al menos 1 día
- Cortado de las piezas en trozos más pequeños para que sean más fácil de manipular
- Incorporación de las piezas en el horno a vacío variando la temperatura de 500°C a 1200 °C (ciclos)
- En esta misma etapa se realizará a la vez el debinding. Se eliminará el ligante mientras se sube hasta la temperatura de sinterización

5.9 Medida del porcentaje de carbono y azufre

5.9.1 Leco de carbono y azufre

La medida del porcentaje de carbono y azufre en las distintas piezas se realizará por medio del LECO.

- Corte del material en pequeños trozos de 0.2 a 0.5 g
- Se introduce Lecocel (fundente) para la realizar las pruebas de una muestra en blanco, y se realiza el posterior calibrado
- Introducimos las muestras con las piezas con las composiciones determinadas. 1, 1.5, 2 y 2.5 % en agar junto con el fundente.
- Se hacen varias pruebas con piezas de la misma composición para observar homogeneidad y estar seguro de los resultados

Capítulo 6

Resultados y discusión

Capítulo 6. Discusión de resultados

6.1 Preparación del feedstock

La preparación del feedstock como se cita anteriormente, se realiza por medio de la mezcladora, que indicará mediante unas gráficas de torsión frente al tiempo el comportamiento de la mezcla creada.

El par de torsión o torque ofrece información sobre la resistencia de la mezcla al ser cizallada dentro de la cámara durante el proceso de mezclado. Este valor es medido por un sensor acoplado a los rotores del equipo y se representa en las gráficas de torque respecto al tiempo de mezclado. El par de torsión es un parámetro proporcional a la viscosidad de la mezcla de modo que aumenta a medida que el material se vuelve más viscoso.

Mediante la determinación de este parámetro no es posible obtener el valor real de la viscosidad pero si es posible realizar comparaciones entre diferentes mezclas. Estas curvas pueden ser empleadas para evaluar la homogeneidad de la mezcla de modo que si el valor del par de torsión se mantiene más o menos constante con el tiempo entonces se puede considerar que la muestra fabricada presenta una homogeneidad elevada.

Destacar que una vez preparado el feedstock se debía utilizar con rapidez ya que se secaba con facilidad a causa de la pérdida de agua por evaporación, pudiendo cambiar algunas propiedades como la viscosidad.

A continuación se muestra el resultado de mezclar las partículas de polvo de acero con el agar y agua (ligante) [35].

Se pueden encontrar varias situaciones durante el mezclado:

a) Deficit de ligante

En un primer momento debido al deficit de ligante se encuentran los granos de polvo (en blanco) en contacto con una pequeña cantidad de ligante y con pequeñas cantidades de partículas de aire que todavía no han sido sustituidas por el ligante. Como consecuencia de los huecos vacíos habrá menos cohesión y la viscosidad o torque será bajo. Figura 6.1.

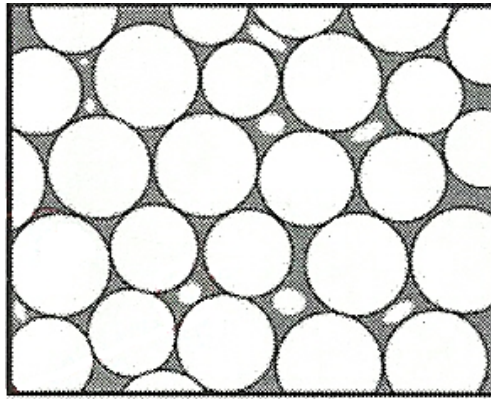


Figura 6.1. Déficit de ligante. Ejemplo a)

b) Contenido crítico de ligante

Se hablará de un estado con un nivel crítico de ligante, cuando haya suficiente ligante para ocupar el lugar dónde había partículas de aire, pero todavía se encuentren en contacto los granos de polvo unos con otros, dando lugar a una alta fricción y por tanto una elevada viscosidad, obteniendo el toque máximo. Figura 6.2.

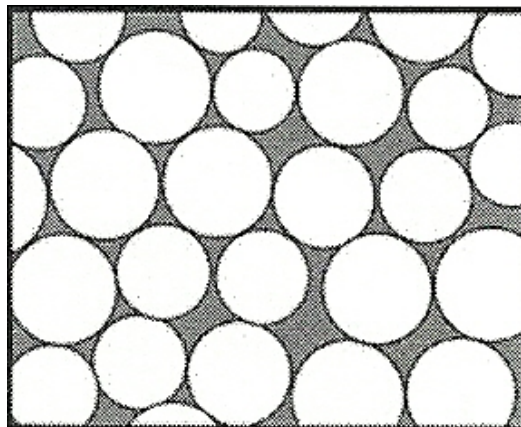


Figura 6.2. Contenido crítico de ligante. Ejemplo b)

c) Óptimo contenido de ligante

Al aumentar el nivel de ligante, se incrementará la distancia entre los granos de polvo al formarse una capa de ligante alrededor de ellos. De esta forma las partículas de polvo se desplazan unas sobre otras con facilidad. En este momento si se aumenta el nivel de ligante comenzará a disminuir la viscosidad debido a la disminución de la fricción de las partículas. Figura 6.3.

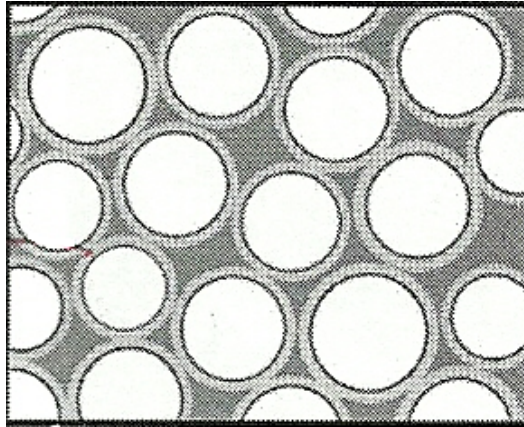


Figura 6.3. Óptimo contenido de ligante. Ejemplo c)

d) Contenido excesivo de ligante

Cuando el nivel óptimo de ligante sea excedido, la distancia entre las partículas de acero se incrementará tanto que las partículas no podrán estabilizarse, disminuyendo la viscosidad debido al poco nivel de fricción. Figura 6.4.

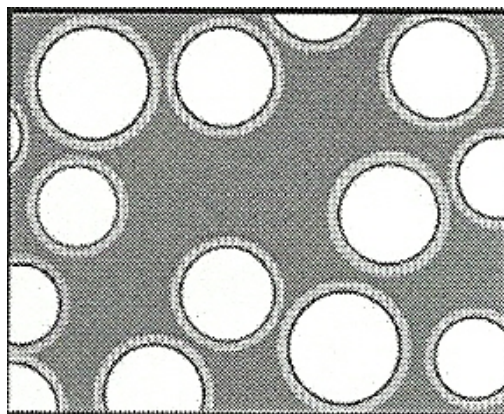


Figura 6.4. Contenido excesivo de ligante. Ejemplo d)

A continuación se evaluarán los resultados de los 2 métodos expuestos en el apartado del proceso experimental.

6.2. Agar, agua y polvo de acero

6.2.1 Método 1. Mezclado de agar, agua y polvo metálico

Como se comentó anteriormente, los resultados obtenidos en este caso estarán determinados por la cantidad de agua que se utilice para realizar la mezcla junto al polvo de agar y de acero.

6.2.1.1 Mezcla AG-A

La Tabla 6.1 muestra la composición de la mezcla y la Tabla 6.2 las condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG-A.

Tabla 6.1. Composición de la mezcla denominada AG-A

CONSTITUYENTE	PESO	% PESO
Polvo	150 g	91,46
Agua	12 g	7,3
Agar	1.6 g	1
Ac. Bórico	0.4 g	0.23

Tabla 6.2. Condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG-A

TEMPERATURA	30°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	40 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	75 min

Como se comenta en el proceso experimental el ensayo se ha realizado utilizando 1 ml de agua cada 5 minutos, excepto en los primeros 5 minutos. A los 30 minutos comienza a mojar el polvo y por tanto a adquirir viscosidad. A los 65 minutos se llega al punto crítico (cuando se llevan 12-13 ml de agua).

La Figura 6.5 muestra como varía el par de torsión durante el proceso de mezcla.

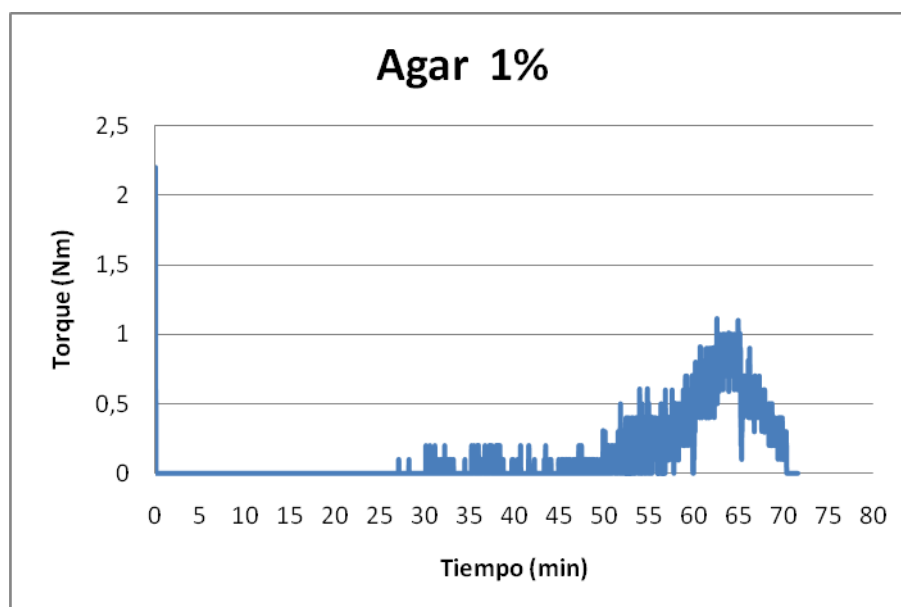


Figura 6.5. Gráfica Par-torsor con mezcla AG-A

En este caso la duración del proceso duró en torno a 75 minutos, lo que permite hacerse una idea de que el hecho de ir vertiendo agua hace que tarde bastante en llegar al punto crítico.

Destacar que en este ensayo se hizo uso de un porcentaje de agar (1%) con respecto a la composición total, sobre todo para ver en cierta manera como afecta al feedstock final.

Debido a la composición de agua (7,3%) que se utiliza respecto al porcentaje de polvo (91%), la mezcla se secaba muy rápido siendo imposible tanto la inyección como el moldeo. Para resolver este aspecto se decide observar como influye la temperatura en la mezcla y utilizar mayor porcentaje de agua para ver si así es posible la inyección o al menos el moldeo.

6.2.1.2 Mezcla AG-B

En este experimento se procedió a ascender la temperatura a 80 °C. y se descendió drásticamente a 25 °C buscando ver los cambios que experimenta la mezcla cuando hay variaciones drásticas, y así ver cómo influyen en factores como la viscosidad. Al igual que en el caso anterior se verterá 1 ml de agua

cada 5 minutos, pero se variará el porcentaje de agar utilizado aumentándolo en 0.5 %.

Se aumenta la temperatura hasta los 80 °C (al comienzo del experimento) para ver si se mezcla mejor el polvo con los demás componentes, ya que en la mezcla AG-A tardaba demasiado. En este caso tarda lo mismo (25 minutos), así que una vez esperado ese tiempo se desciende para ver si ésta influye en la viscosidad del polvo.

La Tabla 6.3 muestra la composición de la mezcla y la Tabla 6.4 las condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG-B.

Tabla 6.3. Composición de la mezcla denominada AG-B

CONSTITUYENTE	PESO	% PESO
Polvo	150 g	91
Agua	12 g	7,2
Agar	2.42 g	1,5
Ac. Bórico	0.4 g	0.24

Tabla 6.4. Condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG-B

TEMPERATURA	80°C – 30 °C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	40 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	100 min

Como se puede constatar en la gráfica, el descenso de temperatura influye. Este aumento de la viscosidad es debido a que las redes creadas que han absorbido agua al enfriarse adquieren mayor rigidez consiguiendo aumentar el torque en 2Nm y retrasar la llegada al punto crítico, aunque esto también puede estar influido por el cambio en las composiciones de agar.

Una solución al problema del rápido secado, podría ser hacer uso de más agua y una menor composición de agar, pero probablemente ocurra como en el método anterior en el cual se creaba una pasta que era muy complicada de desmoldear debido al nivel de agua exigible. En un principio el ácido bórico no realiza la función que se pensaba, o al menos en esa cantidad, así que se

prescinde de él en los siguientes experimentos ya que no hay cambios significativos.

La Figura 6.6 muestra como varía el par de torsión durante el proceso de mezcla.

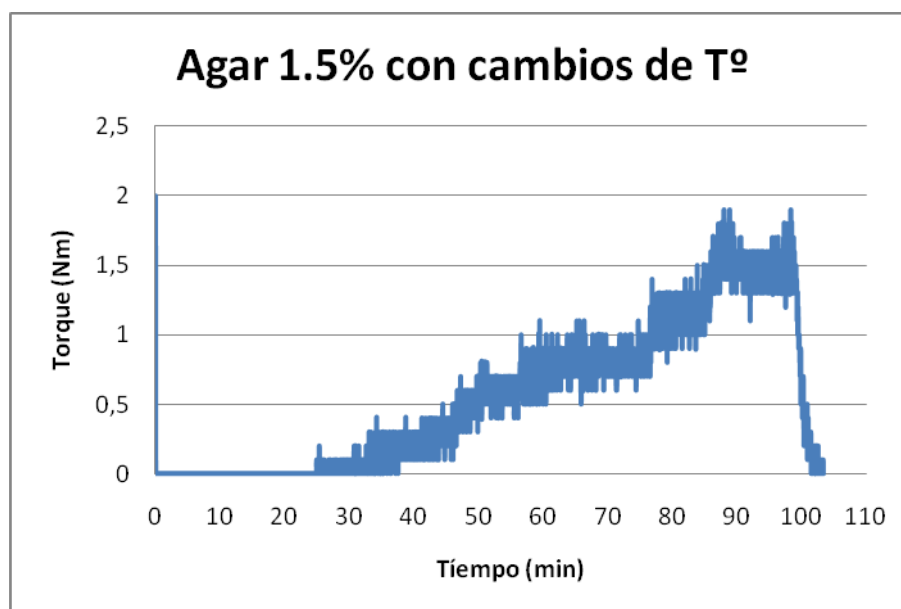


Figura 6.6. Gráfica Par-torsor con mezcla AG-B

6.2.1.3 Mezcla AG-C y AG-D

Sabiendo que en los experimentos anteriores la mezcla se seca muy rápido se decide iniciar el experimento con 10 ml (AG-C) y 15 ml (AG-D) de agua nada más comenzar y a partir de ahí verter 1 ml cada 2 minutos en el caso de la mezcla AG-C y 2 ml cada 5 minutos en el caso de la mezcla AG-D para ver el comportamiento de la mezcla

La Tabla 6.5 muestra la composición de la mezcla y la Tabla 6.6 las condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG-D.

Tabla 6.5. Composición de la mezcla denominada AG-C

CONSTITUYENTE	PESO	% PESO
Polvo	150 g	83
Agua	10 + 18 = 28g	15.5
Agar	3,14 g	1,5

Tabla 6.6. Condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG-C

TEMPERATURA	30 °C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	40 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	45 min

La Figura 6.7 muestra como varía el par de torsión durante el proceso de mezcla.

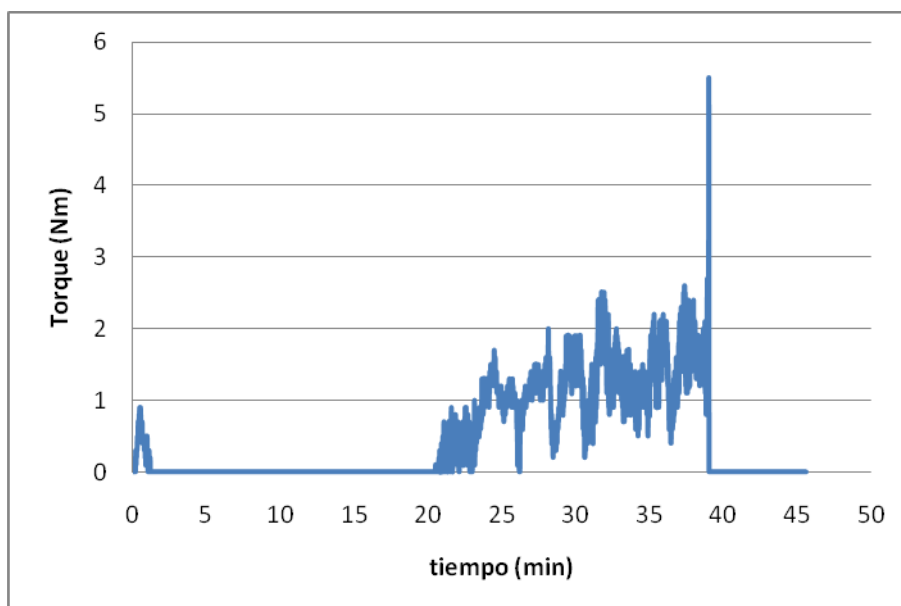


Figura 6.7. Gráfica Par-torsor con mezcla AG-C

En torno al minuto 20, llevando vertidos 17 ml de agua la mezcla empieza a adquirir viscosidad hasta el minuto 40 en el cual se llega al punto crítico, encontrándose un fuerte descenso del torque.

Al verter agua cada 2 minutos, le cuesta estabilizarse ya que hay demasiados cambios cada poco tiempo, de ahí que se vea mucha variación en la gráfica, así que se comienza a verter una cantidad de agua de 2 ml cada 5 minutos para que le de tiempo a estabilizarse y poder ver los cambios mejor (caso AG9).

La Tabla 6.7 muestra la composición de la mezcla y la Tabla 6.8 las condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG-D.

Tabla 6.7. Composición de la mezcla denominada AG-D

CONSTITUYENTE	PESO	% PESO
Polvo	150 g	83
Agua	15 + 13 = 28 g	15,5
Agar	3,14 g	1,5

Tabla 6.8. Condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG-D

TEMPERATURA	30 °C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	40 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	45 min

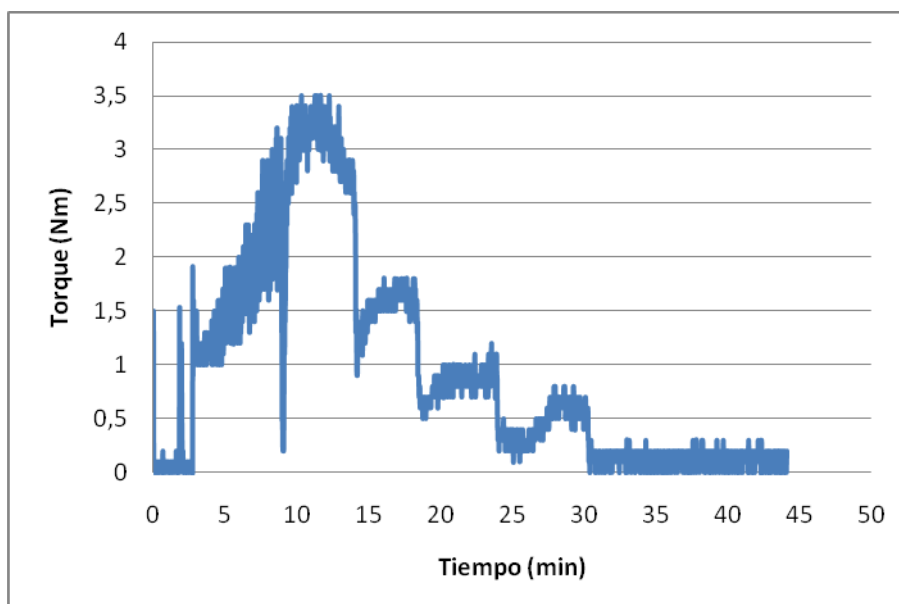


Figura 6.8. Gráfica Par-torsor con mezcla AG-D

La Figura 6.8 muestra como varía el par de torsión durante el proceso de mezcla. Con unos 17 ml, al igual que en el caso anterior, comienza a aumentar la viscosidad y se empieza a formar la mezcla.

Como se explica en la Figuras 6.2 y 6.3, de 1 a 20 ml el ligante comienza a ocupar los espacios de aire dentro del polvo metálico, pero debido a que aún no está completamente extendido, la fricción en las partículas es mayor debido a la presión que este ejerce (carga crítica). Una vez alcanzado los 20 - 22 ml, se observa como hay un brusco descenso, como consecuencias de que se alcanza un nivel óptimo de ligante favoreciendo el deslizamiento de las

partículas metálicas unas sobre otras, disminuyendo la fricción y por tanto la viscosidad. Por último cuando se excede la cantidad de ligante creado (26 ml) la viscosidad es muy baja y se asimila a la del polvo metálico.

A los 15 minutos sufre un descenso del par torsor debido a que el agua que se ha ido incorporando y mezclando con el polvo y agar, ha hecho disminuir el par. Estos descensos bruscos pueden ser debido a que la mezcla es poco homogénea y que se debería dejar más tiempo para que se estabilizara.

Se observa menor variación que en gráficas anteriores, debido a la decisión de modificar el tiempo en que se vierte agua, además de poder ver como sufre un descenso por partes la gráfica, en lugar de observarlo en un pequeño espacio de tiempo.

El hecho de haber usado en este ensayo más agua ha permitido obtener una mezcla más homogénea y no tan seca, pero sigue siendo imposible de inyectar en la máquina que hay disponible debido a que es demasiado quebradiza.

6.3 Gel y polvo de acero

6.3.1 Preparación del gel. Paso 1

A la hora de la realización del gel se tuvieron algunos problemas. En la etapa de agitación se observa que tras llevar un rato agitando el agar no se disuelve con facilidad en agua a temperatura ambiente, así que se necesita calentar el agua y agitarlo a la vez, solucionando el problema haciendo uso de una placa calefactora con agitador magnético. Otra manera de realizarlo es mediante el uso del horno, el cual permite controlar mejor la temperatura.

Mediante el horno se disolvía con mayor facilidad, probablemente porque se alcanzaba la temperatura estipulada antes y de forma homogénea en todo el recipiente y no como con la placa calefactora, en la cual se alcanzaban 95 ° en la base del recipiente (es por donde se transfiere el calor) pero no en el resto.

También se observó que dependiendo del volumen del recipiente y la forma, se forma con mayor dificultad o facilidad el gel. La manera como se consigue una mejor gelificación ha sido mediante matraces o vasos de precipitados pequeños. Por el contrario cuando se ha utilizado vasos de precipitado de 400 ml se formaba el gel pero no totalmente, quedando agua en la zona central, y formándose éste en la zona en contacto con el vaso de precipitado y en el

fondo. Esto probablemente sea debido a que el enlace entre las cadenas de polímeros (cross-linking) en la etapa de enfriado se ve más favorecido cuanto menor sea el volumen de los recipientes ya que el calor se distribuirá mejor y a la gravedad.

Como se ha comentado antes, no hace falta tener una gran proporción de agar para que la mezcla con agua pase a estado gel, así que se probará con estas composiciones.

Para la preparación del gel se necesitan recipientes con capacidad de 10 cm³ y 40 cm³. Los recipientes pequeños se utilizarán para estimar que porcentajes de agar serán los necesarios y ver el aspecto que tienen (viscosos a simple vista o líquidos) y los recipientes más grandes para guardar mayores cantidades de gel y poderlas usar en los días posteriores y en la etapa de mezclado.

Cabe destacar que los geles no aguantan muchos días ya que debido al contacto con el aire o por contaminación con otros elementos se degradaban, por lo que se tendrá que volver a realizar de nuevo cada cierto tiempo en la misma composición. Además el agar se ve afectado por el crecimiento de bacterias.

Debido a esto surgen algunos de los problemas, que es como se puede almacenar los geles preparados sin que sufran degradación, y realizarlos en grandes cantidades.

Una vez preparado se dispondrán para usarlos en la mezcladora y se escogerán según la composición. En la siguiente etapa de preparación de feedstock y mezclado se podrá observar las consecuencias de que se haya usado más o menos agar.

6.3.2 Caracterización Reológica. Paso 2

El experimento vendrá influenciado por el hecho de que no se pudo hacer uso de un viscosímetro capilar, que es el que iba a permitir calcular con gran exactitud la viscosidad tanto de los geles que se utilizan como de los feedstocks realizados.

Debido al problema se decidió hacer uso de un reómetro cono-plato. Un reómetro de tipo arrastre que suele usarse para la medida de una o varias funciones del material en condiciones de cizalla y los esfuerzos normales.

Una de las mayores limitaciones de la geometría cono-placa es que la ranura de separación entre el rotor y el vaso de medición aumenta continuamente desde la punta hasta el radio exterior. En el caso de suspensiones una primera precaución es asegurar que la distancia mínima de separación sea varias veces mayor (>5) que el tamaño de las partículas más gruesas, de forma que el flujo no se vea afectado por las paredes o la punta del rotor. Además las partículas más gruesas tienden a ser impulsadas desde la punta hacia el exterior, creando un flujo radial que puede afectar al régimen laminar predominante. Otro aspecto a tener en cuenta en el sistema de cono-placa es que está más afectado por las fuerzas normales operativas en muestras viscoelásticas que los otros tipos de reómetros como por ejemplo, de cilindros concéntricos. Las fuerzas normales pueden desplazar elementos de la muestra fuera de la ranura, haciendo que trepe por la superficie del cono, creando cavidades en la muestra que afectan drásticamente al flujo [35].

Los ensayos de viscosidad se harán aplicando un determinado esfuerzo cortante. En la mayoría de los experimentos se aplican unos intervalos de 5-100 Pa. Si se aplican mayores esfuerzos el gel se dispersaba y las pruebas salían erróneas. Se han realizado unas 3 pruebas por muestra, ya que el gel no es del todo homogéneo y así poder realizar la estimación de la mejor manera

posible. Se estima la velocidad de cizalla

$$\dot{\gamma}_c = \frac{\sigma}{\eta}$$

6.3.2.1 Gel AG1

La Figura 6.9 muestra como varía la viscosidad frente al esfuerzo cortante aplicado sobre el gel mediante el reómetro cono-plato y la Figura 6.10 como varía la viscosidad frente a la velocidad de cizalla para el caso del gel con 1% agar

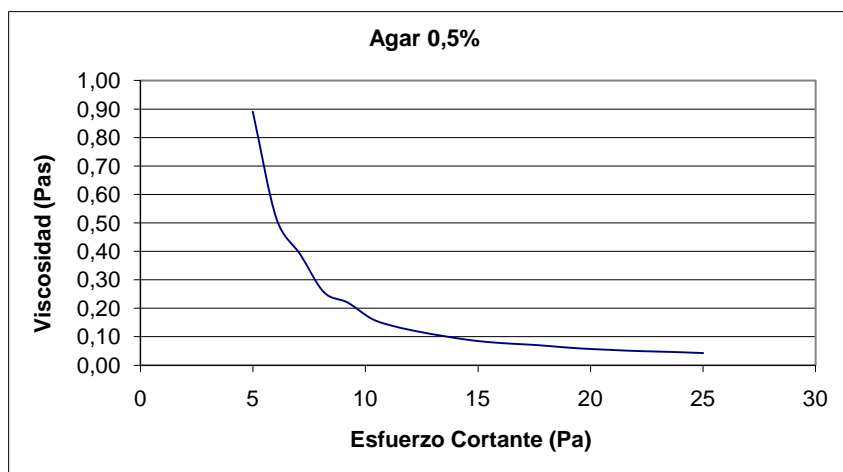


Figura 6.9. Gráfica Esfuerzo cortante -Viscosidad de AG1

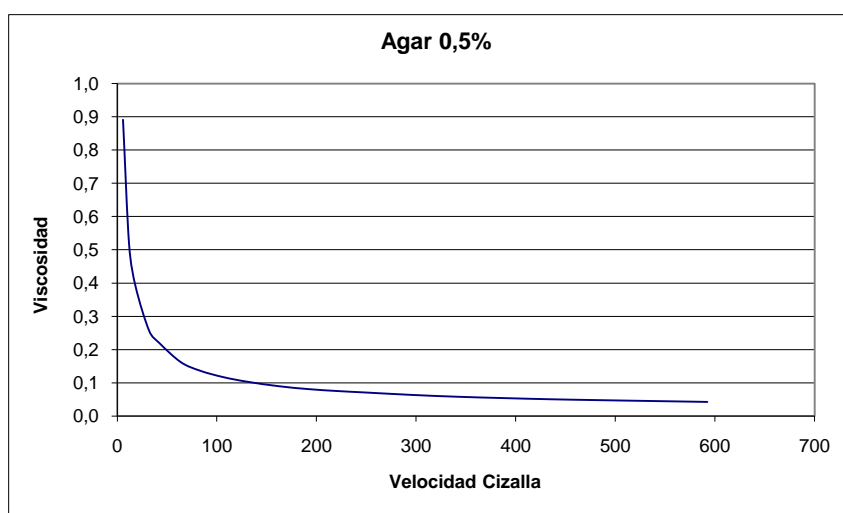


Figura 6.10. Gráfica Velocidad Cizalla -Viscosidad de AG1

6.3.2.2 Gel AG2

La Figura 6.11 muestra como varía la viscosidad frente al esfuerzo cortante aplicado sobre el gel mediante el reómetro cono-plato y la Figura 6.12 como varía la viscosidad frente a la velocidad de cizalla.

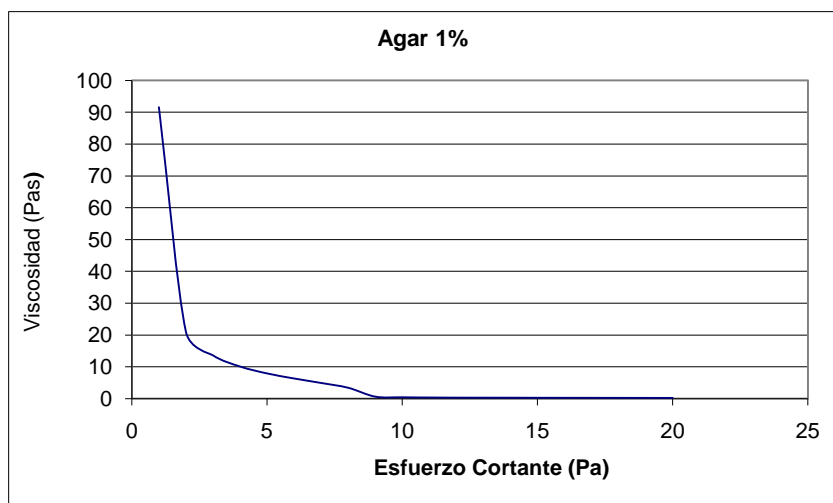


Figura 6.11. Gráfica Esfuerzo cortante -Viscosidad de AG2

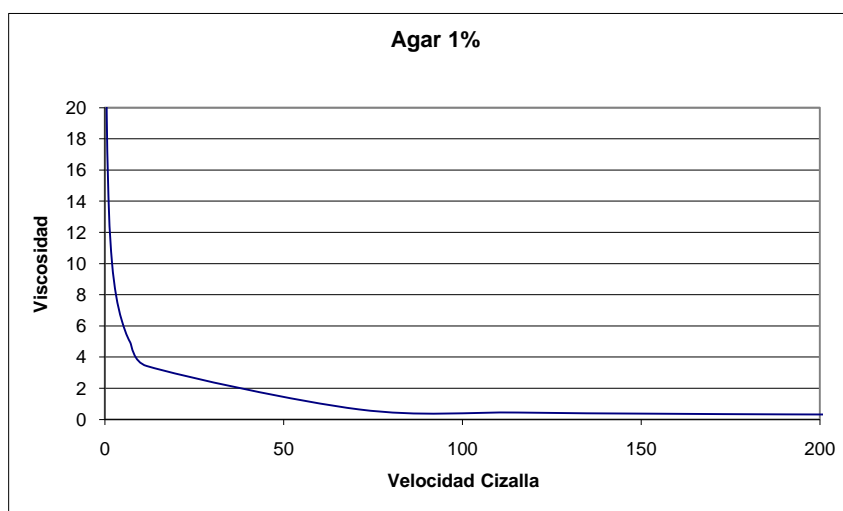


Figura 6.12. Gráfica Velocidad Cizalla -Viscosidad de AG2

6.3.2.3 Gel AG3

La Figura 6.13 muestra como varía la viscosidad frente al esfuerzo cortante aplicado sobre el gel mediante el reómetro cono-plato y la Figura 6.14 como varía la viscosidad frente a la velocidad de cizalla.

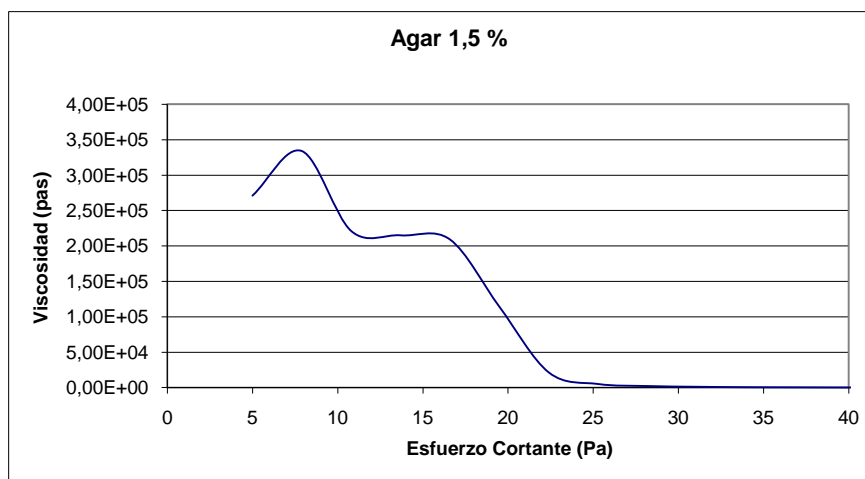


Figura 6.13. Gráfica Esfuerzo cortante -Viscosidad de AG3

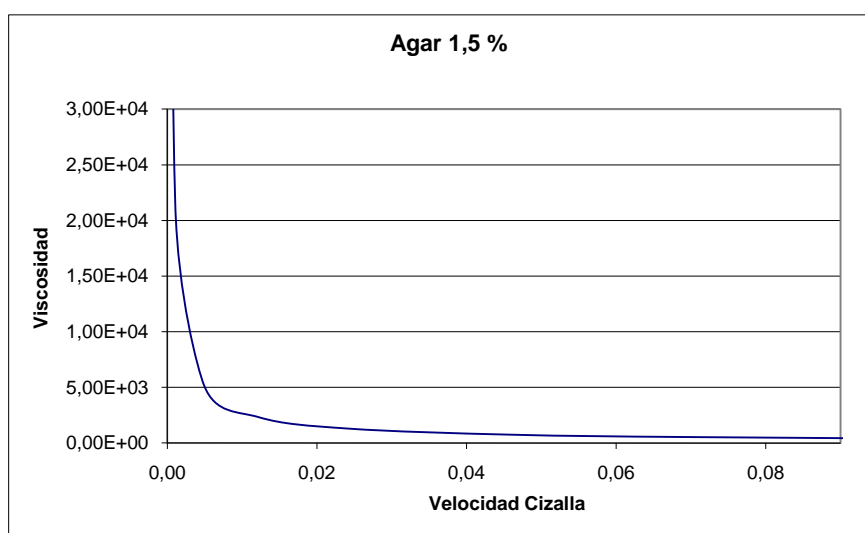


Figura 6.14. Gráfica Velocidad Cizalla -Viscosidad de AG3

6.3.2.4 Gel AG4

La Figura 6.15 muestra como varía la viscosidad frente al esfuerzo cortante aplicado sobre el gel mediante el reómetro cono-plato y la Figura 6.16 como varía la viscosidad frente a la velocidad de cizalla.

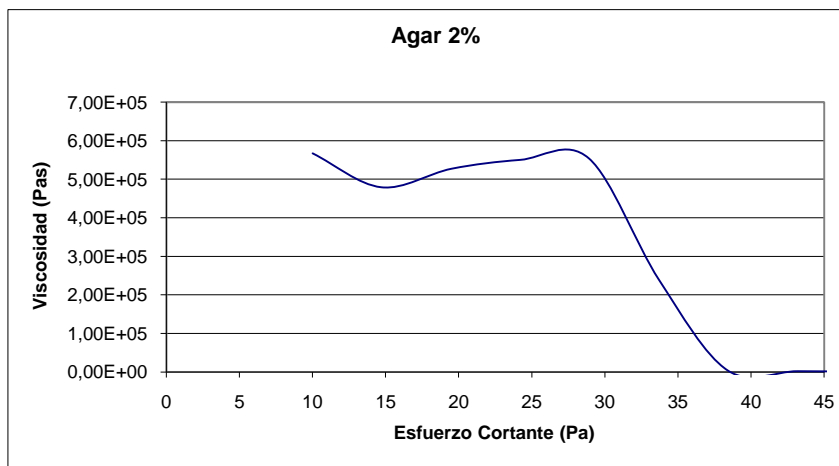


Figura 6.15. Gráfica Esfuerzo cortante -Viscosidad de AG4

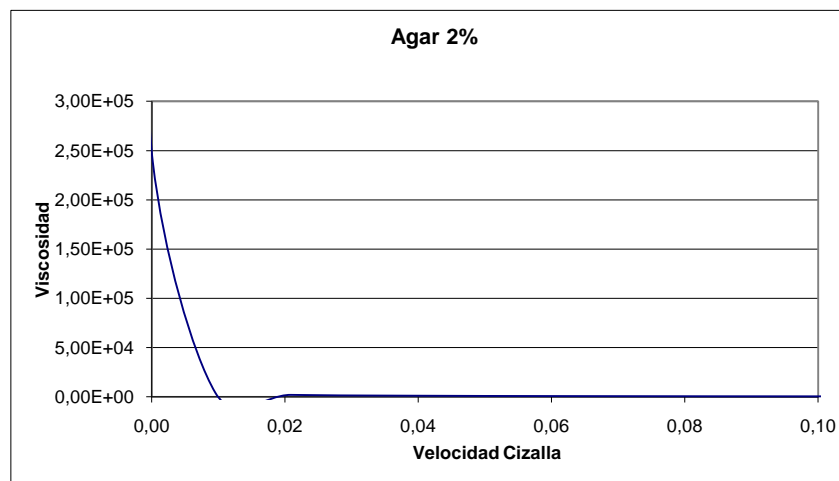


Figura 6.16. Gráfica Velocidad Cizalla -Viscosidad de AG4

6.3.2.5 Conclusiones

- Si comparamos la viscosidad del gel respecto al esfuerzo cortante se ve como a mayor composición de agar, la viscosidad del gel es mayor, siendo más alta en el caso del 2%, lo que a la hora de realizar la mezcla, proporcionará las mejores cualidades para la pieza.

- Los resultados son sólo una estimación ya que a veces había variaciones bruscas de viscosidad en las diferentes composiciones del gel y probablemente este no sea el equipo más adecuado para estimarse
- Se observa en todos los casos que a medida que el gel sufre un mayor esfuerzo cortante la viscosidad baja
- A la hora de realizar los experimentos si se situaban esfuerzos cortantes altos, el gel se dispersaba por el cono o se salía del recinto
- La realización de las 3 pruebas en cada muestra ha demostrado que el gel no es totalmente homogéneo, ya que dependiendo de que zona del gel se escogiese la muestra salen viscosidades parecidas, pero diferentes. Debido a que no había una variación muy alta se decidió escoger la primera prueba de cada ensayo para calcular la velocidad de cizalla.
- Como ya se comenta en la teoría, es un fluido no newtoniano porque no cumple los requisitos de un fluido newtoniano, por ejemplo en el aspecto de la viscosidad, ya que esta varía con la presión
- Se observa que en todos los casos la viscosidad tiende a disminuir a medida que aumenta la velocidad de cizalla. Tal comportamiento se denomina fluidificación por cizalla o pseudo plasticidad
- Para los casos con composición de agar mayor al 2.5 % no se podía realizar las pruebas debido a que era demasiado espeso y no fluía al realizar el ensayo
- Por tanto, si se tuviera que elegir la composición de unos geles teniendo en cuenta las limitaciones de la máquina y las viscosidades obtenidas, probablemente el gel que permitirá realizar un mejor feedstock sería el de composición 2%

6.3.3 Método 2: Mezclado de gel y polvo de acero

Como se comenta en la parte experimental en este caso se probó a verter primero todo el polvo y cada determinado tiempo una cantidad de gel. Se procederá a verter unos 2 gramos de gel cada 5 minutos y se observará el comportamiento que adquiere la mezcla con el tiempo.

Se decide probar a utilizar este método porque en el anterior, era muy difícil saber cuál era la composición adecuada para formar un buen feedstock y tras varios experimentos con el caso anterior o quedaba demasiado líquida o demasiado seca, complicándose posteriormente el moldeo. Además el tiempo para que comience a formarse y mezclarse el ligante es alto.

Destacar que tras varios experimentos con geles y polvo, se probaron varias mezclas con varias cantidades de polvo y gel. En un principio se comenzó con 150 g de polvo y vertiendo 5 gramos de gel cada 5 minutos. No se realizaba una mezcla compacta por lo que se fue aumentando la cantidad de polvo hasta obtener una mezcla lo más homogénea posible con 250 gramos. En relación a la cantidad de 2 gramos cada 5 minutos se decidió realizar así porque anteriormente se probó con 5 gramos cada 5 minutos y se obtenía la carga crítica en la mezcla demasiado rápida y no permitía observar de manera precisa como iba variando el torsor conforme vertíamos el gel.

Por tanto las mezclas serán realizadas con 250 gramos de polvo y vertiendo 2 gramos de gel cada 5 minutos con las correspondientes composiciones excepto en el caso de agar 1% que al tener una composición menor en agar se decidió hacer la prueba en un principio de verter más cantidad cada 5 minutos puesto que debido a su composición, la viscosidad obtenida podía ser menor y se iba a tardar más tiempo que en los casos posteriores en obtener la carga crítica.

Las bajadas de rampa que se observan en las gráficas son debido a que se abre la mezcladora para echar gel más tiempo de la cuenta ya que se iba observando el aspecto de este y ver si se iba formando correctamente. La mezcladora en ese momento dejará de compactar y por tanto el momento disminuirá.

6.3.3.1 Mezcla AG1

La Tabla 6.10 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) del gel utilizado y la Tabla 6.11 las condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG1.

Tabla 6.10. Composición del gel denominado AG1

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Agua	99.5
Agar	0.5

Tabla 6.11. Condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG1

TEMPERATURA	30°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	40 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	50 min

La Figura 6.17 muestra como varía el par de torsión durante el proceso de mezcla.

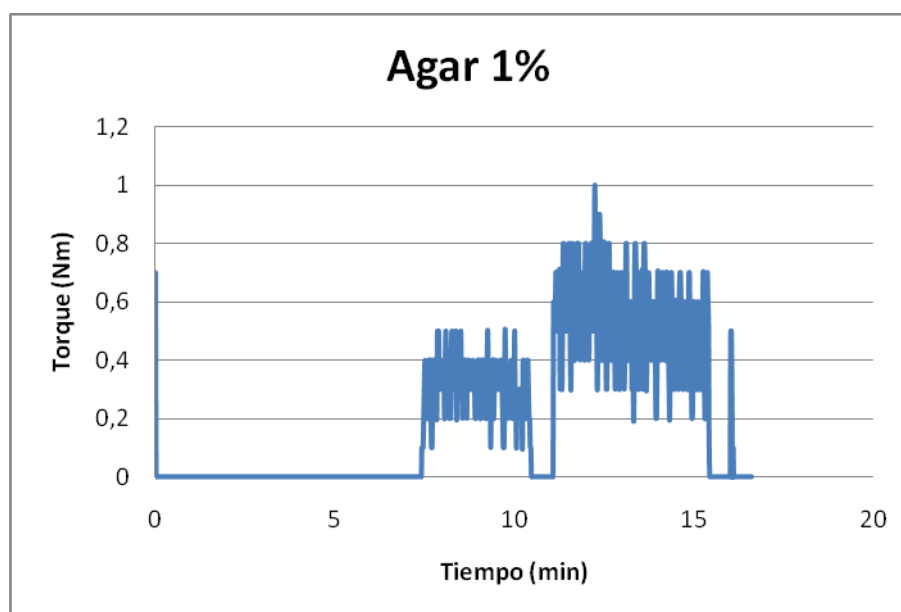


Figura 6.17. Gráfica Par-torsor con mezcla AG1

Se vierten 5 gramos de gel con composición 0.5% en agar cada 5 minutos. Por tanto se verterán en total 15 gramos de gel. Se observa que el gel obtenido una vez mezclado con 250 gramos de polvo es a primera vista poco viscoso (1Nm), no consiguiendo el principal objetivo, que es que la mezcla adquiriera una cierta viscosidad.

Se moldea y se deja secar para ver cómo influye. El bajo nivel de viscosidad ha influido en que la posterior pieza sea quebradiza y se agriete una vez seca. Los

torsores que se encuentran al comienzo son debidos a que la máquina no ha sido limpiada correctamente. Cuanto más ruido o variaciones sufra la gráfica, significará que hay más inestabilidad y por tanto que se está alcanzando el punto crítico.

El punto donde se conseguirá la carga crítica será a los 12 minutos de haber iniciado el proceso obtenido con un par de (1Nm), el cual se verá más adelante comparándolo con los otros experimentos que es demasiado bajo. A los 16 minutos se decide finalizar el experimento ya que cae la viscosidad a niveles muy bajos.

6.3.3.2 Mezcla AG2

La Tabla 6.12 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) del gel utilizado y la Tabla 6.13 las condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG2.

Tabla 6.12. Composición del gel denominado AG2

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Agua	99
Agar	1

Tabla 6.13. Condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG2

TEMPERATURA	30°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	40 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	50 min

La Figura 6.18 muestra como varía el par de torsión durante el proceso de mezcla.

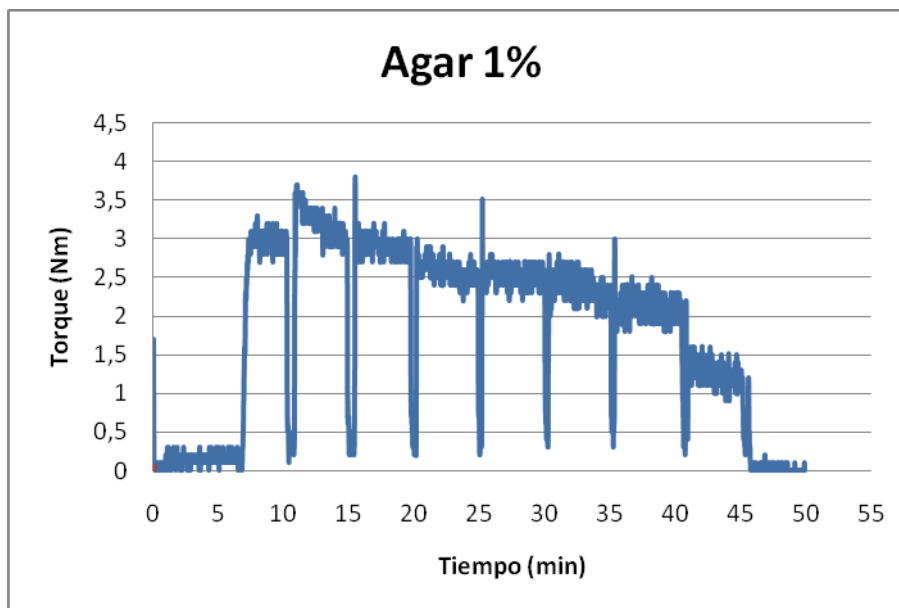


Figura 6.18. Gráfica Par-torsor con mezcla AG2

Se observa el primer pico en torno a los 8 minutos en todos los casos debido a que es el momento que se está realizando la mezcla y más par de torsión existe. En ese instante comenzará a formarse el feedstock, por lo que irá adquiriendo viscosidad y la pasta se pegará en parte a las paredes de la mezcladora. En torno a los 10 minutos se alcanzará la carga crítica de ligante y el momento en el que más viscosidad se alcanza, debido a que este ya ocupa todo el espacio entre las partículas metálicas pero aún no las ha recubierto para permitir el deslizamiento de unas sobre otras.

A partir de ahí, debido a que se ha ido incorporando gel a la mezcla se observa que la gráfica se hace más o menos constante con un ligero descenso probablemente debido a que llega un punto en el que por mucho gel que se use ya no se consigue más viscosidad, sino que se hace más líquido hasta que se llega a una caída considerable del par torsor, que es lo que indicará que la viscosidad de la mezcla se adecua prácticamente a la del gel. La carga crítica (3.5 Nm) se obtiene en torno a los 10 minutos y a partir de ahí sólo descenderá. El descenso se produce de una manera suave y constante lo que permite pensar que la mezcla es homogénea.

La mezcla del polvo 316L con el gel de agar tiene un color gris oscuro y ha adquirido un aspecto pastoso y viscoso debido al gel.

6.3.3.3 Mezcla AG3

La Tabla 6.14 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) del gel utilizado y la Tabla 6.15 las condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG3.

Tabla 6.14. Composición del gel denominado AG3

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Agua	98.5
Agar	1.5

Tabla 6.15. Condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG3

TEMPERATURA	30°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	40 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	50 min

La Figura 6.19 muestra como varía el par de torsión durante el proceso de mezcla.

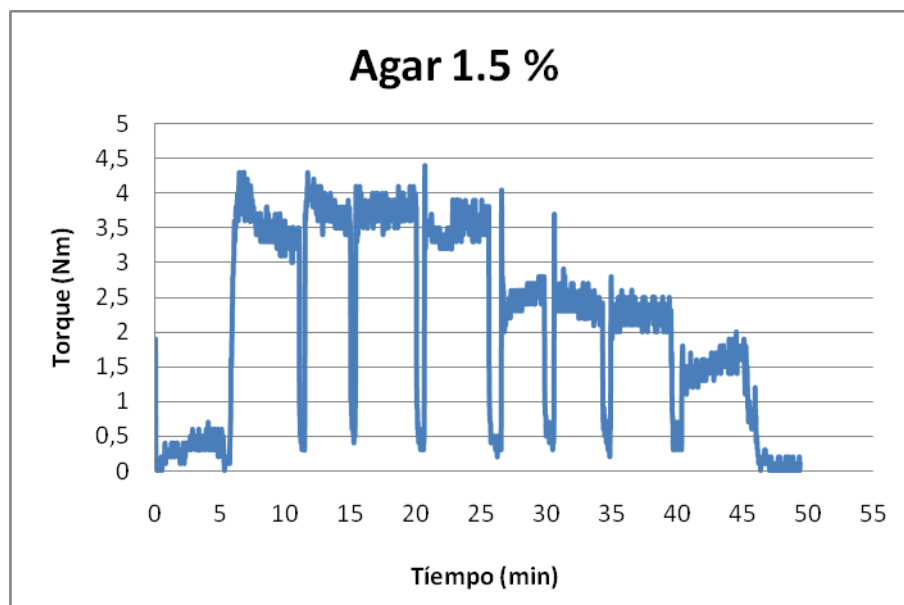


Figura 6.19. Gráfica Par-torsor con mezcla AG3

En este caso, la composición utilizada del gel será de un 1,5 %. A primera vista la curva es muy parecida a la anterior. La única diferencia es que la carga crítica (4.5 Nm) es mayor, pero no es debido a la composición del agar como

veremos en los casos siguientes, sino probablemente a restos que hayan quedado de otros experimentos. En este caso ha tardado un poco más en estabilizarse. El feedstock creado debido a la poca diferencia en la composición del agar era muy parecido.

6.3.3.4 Mezcla AG4

La Tabla 6.16 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) del gel utilizado y la Tabla 6.17 las condiciones de procesado para fabricar la mezcla Ag4.

Tabla 6.16. Composición del gel denominado AG4

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Agua	98
Agar	2

Tabla 6.17. Condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG4

TEMPERATURA	30°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	40 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	50 min

La carga crítica se obtiene algo antes que en los experimentos anteriores, pero no es de una manera notable para darle importancia. En este caso se obtiene una carga crítica igual o muy parecida a los casos anteriores, lo que comienza a indicar que el porcentaje de agar con respecto al porcentaje de agua y polvo no será lo que nos determine en un principio el nivel de viscosidad, sino que probablemente el aspecto más importante sea el nivel de agua utilizado. A los 45 minutos caerá el par y el nivel de viscosidad del feedstock se asemejará al del gel.

La Figura 6.20 muestra como varía el par de torsión durante el proceso de mezcla.

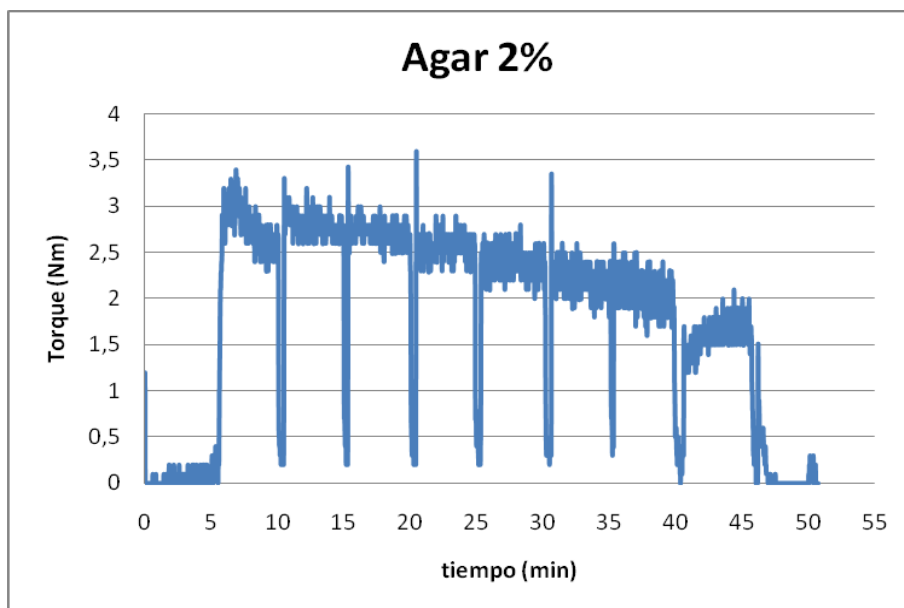


Figura 6.20. Gráfica Par-torsor con mezcla AG4

6.3.3.5 Mezcla AG5

La Tabla 6.18 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) del gel utilizado y la Tabla 6.19 las condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG5.

Tabla 6.18. Composición del gel denominado AG5

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Agua	97.5
Agar	2.5

Tabla 6.19. Condiciones de procesado para fabricar la mezcla AG5

TEMPERATURA	30°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	40 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	50 min

La Figura 6.21 muestra como varía el par de torsión durante el proceso de mezcla.

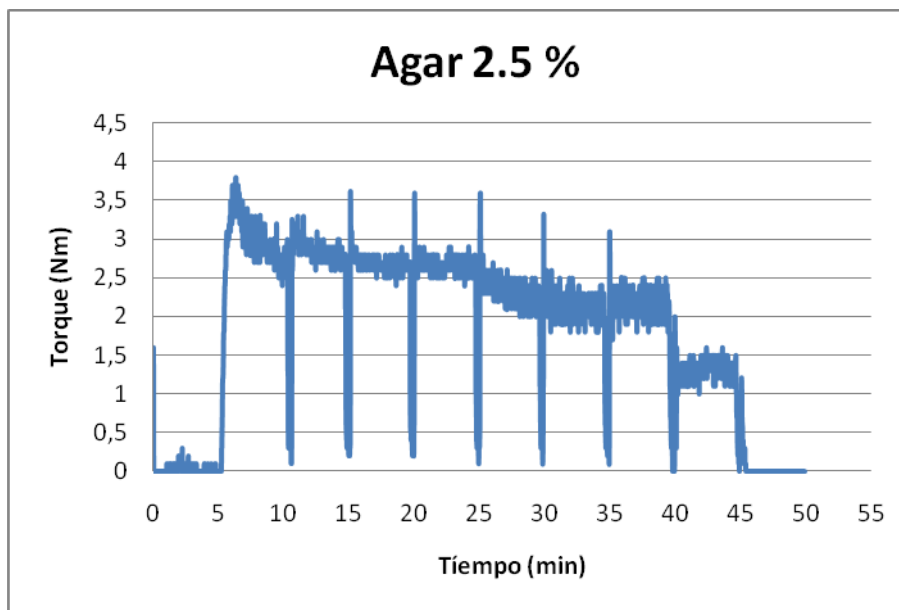


Figura 6.21. Gráfica Par-torsor con mezcla AG5

La carga crítica para esta composición es algo mayor pero sigue sin ser lo suficientemente notable como para darle importancia en comparación con las demás composiciones. Al igual que en los demás casos la gráfica se hace constante con un ligero descenso casi desde el principio, cayendo a los 45 minutos.

6.3.3.6 Conclusiones Método 2

Atendiendo a las gráficas comentadas en este apartado se sacan las siguientes conclusiones.

- La primera conclusión a la que se llega es que las diferencias en la composición de agar del gel de varios de los casos no es lo suficientemente relevante comparada con la cantidad de polvo y agua que se utilicen, siendo probablemente el agua el factor más importante.
- La influencia de la composición de agar únicamente puede observarse en parte una vez secadas las piezas, ya que en las que tienen menos porcentaje de agar, el polvo se desprende con más facilidad de ellas.
- En un principio la composición del agar también influirá en la viscosidad de la pasta creada (feedstock), pero debido a que no se tenía un viscosímetro capilar no se pudo realizar los experimentos pertinentes y demostrarlo.

- Por tanto a partir de un gel de 1% en agar ya se consigue aglutinar el polvo con el agua y que adquiriera al menos un comportamiento viscoso necesario para el posterior moldeo.
- En todos los casos la carga crítica se obtiene entorno a los 6- 8 minutos (4-6 gramos de gel) lo que demuestra que el punto donde se consigue la mayor viscosidad, y por tanto más le cuesta rotar a la mezcladora es justamente al principio cuando la mezcla empieza a formarse.
- En todos los caso se observa que con el tiempo las gráficas se hacen constantes con un ligero descenso, que demuestran que si se deja de verter gel se harían constantes con el tiempo.
- Como ya citamos en un principio se intenta realizar los experimentos con 150 gramos de polvo, pero no se realizaba una mezcla compacta y al sacar el feedstock de la mezcla se observaba que si se utiliza tal cantidad de gel con tan poco polvo sobra mucha agua, así que a partir de ahí se aumenta la cantidad de polvo hasta que sea lo más homogénea posible.
- Respecto a la cantidad de gel y el tiempo que se tarda en volver a usarlo, si se compara la gráfica 1 con el resto indica que 5 gramos cada 5 minutos es demasiada cantidad y no permite ver con una cierta precisión el momento en que se obtiene la carga crítica
- Respecto a la cantidad de agua utilizada, en los casos en que se utiliza menos cantidad la mezcla se queda demasiado pastosa y seca como para moldearla y si se echa más se pega a las paredes haciendo muy complicado el desmoldeo, por tanto, la mejor opción es utilizar en torno a 16-18 gramos de agua.

6.4 Comparación de los 2 métodos

Unos de los objetivos principales era sacar las conclusiones de las ventajas que podrían conllevar el uso de un método u otro.

- Los porcentajes de agar usados con respecto al agua son mucho mayores en el primer método. Como consecuencia se obtienen mezclas más secas ya que se necesita más agua para formar el ligante, que no permiten ni la inyección ni el moldeo (28 g en el caso del método 1 y en torno a 18 gramos con el método 2). Por lo que se llega a la conclusión de que con una proporción de 1% de agar con respecto al agua bastará

no teniendo que realizar gastos innecesarios, y muy importante si se piensa a escala industrial.

- Por tanto en el método 2, se consiguen condiciones parecidas de viscosidad (torques de 3 a 5 Nm) utilizando menor cantidad de agua que en el método 1 y menor cantidad de agar.
- En el método 1 tarda más en alcanzarse el punto crítico, lo que demuestra que si se usa gel, se consigue con mayor facilidad que se realice la mezcla ahorrando tiempo en el proceso de mezclado.
- De estos 3 puntos anteriores se saca la conclusión de que el porcentaje de agar influye en la viscosidad final de la mezcla ya que su absorción de agua estará muy asociada con el resultado final.
- Las gráficas del método 1 suelen sufrir tras el punto crítico fuertes descensos, al contrario que en el método 1 en el cual los descensos van disminuyendo progresivamente, pudiendo ser esto porque debido al uso de gel desde el principio, la mezcla que se va formando se va pegando a las paredes o la mezcla es mucho más homogénea ahorrándose tiempo de estabilización.
- Es más recomendable realizar los ensayos vertiendo 1 o 2 ml de agua o gel cada 5 minutos para observar mejor los cambios que provoca.
- El descenso de la temperatura en ambos casos durante el ensayo influye en la viscosidad, aumentándola.
- Las piezas obtenidas en ambos casos son pastosas y en cuanto pasa un pequeño tiempo se secan con facilidad. No se pueden inyectar y se encuentran dificultades en el moldeo. Debido a que no se han podido realizar las pruebas de viscosidad del feedstock no se puede saber tales características.
- El primer método permite calcular mejor la cantidad de agua que necesita la mezcla para llegar a las condiciones que deseamos, pero mediante el primero conseguimos llegar a saber las proporciones de agar con respecto a agua que se necesitan observando el tipo de gel que se formaba en el laboratorio.
- Destacar la importancia que tiene el porcentaje de polvo en la creación del feedstock siendo necesario al menos que sea el 80 % del peso total para que forme una buena mezcla y tengan las piezas una rigidez

considerable. En ambos métodos se han utilizado porcentajes altos de polvo, por lo que apenas se ha podido ver diferencias significativas. Cuanta más agua en la mezcla peor, puesto que las piezas pueden oxidarse y los procesos de moldeo y desmoldeo eran más complicados.

6.5 Inyección y moldeo

Esta es la etapa más importante puesto que es la que nos indicará si el conformado mediante geles es óptimo para usarlo en la industria, si se tienen las máquinas convenientes.

Durante el proceso de inyección han surgido problemas debido a la fuerte adherencia entre la mezcla de polvo de acero y gel de agar. De este modo, cuando se procedía a la expulsión de la pieza inyectada, ésta se quedaba pegada a las caras internas del molde, acumulándose el agua en la zona superior del cilindro y formando una pasta demasiado consistente en la zona inferior como para poder inyectar. Esto provocó que las piezas resultantes perdieran su morfología. Además, debido a las fuertes tensiones que soporta el material durante la extracción del molde las piezas presentarían grietas en la parte más estrecha y burbujas de aire en diferentes puntos. Aunque se modificaron todos los parámetros que afectan al proceso de inyección y se realizaron varios métodos para poder fabricar una mezcla más homogénea y viscosa, no se consiguieron solucionar dichos problemas siendo imposible obtener una pieza libre de defectos a partir del material seleccionado, y teniendo que optar por otros métodos más simples para poder realizar el moldeo. Se realiza el moldeo mediante moldes específicos. Se necesita que se pierda algo de agua para que sea lo más moldeable posible, ya que con mucha es imposible darle forma (70 °C). Debido a que no se puede comprimir la mezcla todo lo posible, surgirán poros que no permitirían el uso industrial y hace que pierda resistencia la pieza.

Se observa que es fácil de moldear y de desmoldear en el momento después de sacar la mezcla, pero una vez pierde todo el agua ya es muy complicado y se rompe la pieza debido a que se pega a las paredes del molde.

Estos hechos han impedido continuar en parte con la caracterización de las diferentes mezclas que se habían seleccionado para ser inyectados por considerarse que presentaban las mejores propiedades para su futura comercialización. Sobre todos a la hora de calcular las resistencias.

Es preciso mejorar el procesado de la mezcla antes de pasar a las demás etapas. Igualmente se decide realizar las demás etapas para estimar y observar como se comporta la mezcla.

6.6 Etapa de secado y sinterizado

En primer lugar se procederá a dejar secar las piezas durante 1 día como mínimo para que pierdan toda el agua posible, y se pueda ver si quedan quebradizas o duras.

Tras realizar la etapa de moldeado se cortarán las piezas en partes más pequeñas para que sean más fáciles de manejar. Destacar que una vez secadas en las piezas con composición de agar 1% y 1,5% quedaban restos de polvo de acero que no se habían unido pudiéndose desprender con facilidad. En los otros dos casos ocurría también pero en menor medida por lo que podemos afirmar que a mayor composición de agar, el polvo de acero quedaba más unido.

El proceso de sinterizado se realizará mediante un horno de vacío. Se seguirá un ciclo en el que al principio se subirá la T a 500 °C, luego se mantendrá constante durante 60 minutos y por último se subirá en distintos periodos de tiempo hasta 1200 °C.

Como ya se contó anteriormente el paso del debinding es incorporado a la primera hora del ciclo durante el cual se realiza el sinterizado. Durante este, la pequeña cantidad de ligante que permanece después del secado (sobre el 3% de masa total de la pieza) sufre pirólisis en el horno de sinterizado, eliminando el carbono. El nivel de carbono puede ser controlado estrechamente debido al bajo nivel de ligante que hay en un feedstock de agar basado en agua, así como su relativa facilidad para eliminarlo durante el sinterizado a temperaturas entre 1200 y 1300 °C, que son las normalmente empleadas para aleaciones de acero inoxidable.

Destacar que tras el sinterizado si se deseaba partir las piezas en partes más pequeñas se tenía que hacer uso de una cortadora debido a la dureza que adquiría.

6.7 Medida del porcentaje de carbono y azufre

6.7.1 Leco de carbono y azufre

Las cantidades de C y S son analizadas mediante la combustión de la muestra una vez realizado el debinding-sinterizado.

Debido a la complicación para cortar el material, el análisis de los trozos utilizados nunca posee la misma masa, pero nos servirá para realizar una estimación del porcentaje de carbono y azufre. Se realizarán varias pruebas para estar seguros de que la estimación ha sido realizada correctamente. La masa utilizada para los lecos nunca debe sobrepasar un gramo ya que si no las pruebas no se realizan en el tiempo estimado. Si la masa es rica en carbono se utilizarán muestras de 200 a 500 mg, pero en este caso no lo son, así que se usan muestras de mayor masa. Surgen problemas al intentar realizar el experimento con masas de 1g así que se realizan como si fueran muestras ricas en carbono.

A continuación se mostrarán las composiciones en C y S de las piezas fabricadas por medio de las mezclas realizadas con el método 1 una vez pasada la etapa de sinterizado. La Tabla 6.20 muestra la composición en C y S que poseen las piezas realizadas mediante la mezcla AG2 (1% agar).

Tabla 6.20. Porcentajes de C y S en la pieza fabricada mediante mezcla AG2

MASA	%CARBONO	% AZUFRE
0.2360	0.0066	0.0105
0.2969	0.0097	0.01
0.289	0.011	0.0105
0.39	0.0362	0.0148

La Tabla 6.21 muestra la composición en C y S que poseen las piezas realizadas mediante la mezcla AG3 (1.5% agar).

Tabla 6.21. Porcentajes de C y S en la pieza fabricada mediante mezcla AG3

MASA	%CARBONO	% AZUFRE
0.343	0.0824	0.016
0.187	0.0135	0.0102
0.18	0.0215	0.012
0.2553	0.019	0.00934

La Tabla 6.22 muestra la composición en C y S que poseen las piezas realizadas mediante la mezcla AG4 (2% agar).

Tabla 6.22. Porcentajes de C y S en la pieza fabricada mediante mezcla AG4

MASA	%CARBONO	% AZUFRE
0.1307	0.0099	0.0103
0.24	0.0248	0.00455
0.1982	0.0365	0.01
0.1890	0.0202	0.01

La Tabla 6.23 muestra la composición en C y S que poseen las piezas realizadas mediante la mezcla AG5 (2.5% agar).

Tabla 6.23. Porcentajes de C y S en la pieza fabricada mediante mezcla AG5

MASA	%CARBONO	% AZUFRE
0.226	0.0478	0.011
0.1154	0.0244	0.011
0.1645	0.0199	0.0097
0.1584	0.025	0.00863

6.7.2 Conclusiones

- En los pasos sinterizado-debinding se realizó la eliminación del carbono. Esto demuestra que la mayor parte del carbono fue eliminado en los pasos anteriores aunque aún queda pequeños porcentajes
- Aunque las muestras no tienen el mismo peso, si se puede observar que por ejemplo en caso de los casos de agar con composición en 1% consta de menos restos de carbono que en los casos de 2 y 2,5 %.
- Respecto al azufre es muy similar en todos lo casos, siendo ínfima la cantidad que permanece, y siendo esta en parte debida a la composición del agar

Capítulo 7

Conclusiones

7. Conclusiones

Atendiendo a los objetivos fijados se puede llegar a estas conclusiones.

- Destacar la importancia que tiene el porcentaje de polvo en la creación del feedstock siendo necesario al menos que sea el 80 % del peso total para que forme una buena mezcla y tengan las piezas una rigidez considerable. En ambos métodos se han utilizado porcentajes altos de polvo, por lo que apenas se ha podido ver diferencias significativas. Porcentajes altos de polvo en las piezas en verde hacen que la etapa de eliminación térmica se realice en menores tiempos, con menores riesgos de contaminación de los materiales y con un mejor control dimensional.
- Las soluciones y los geles de agar-agar, son medios fértiles de contaminación por bacterias y hongos, y deben tomarse las debidas precauciones para evitar el crecimiento de microorganismos
- Con una proporción de 1% de agar con respecto al agua bastará para formar el feedstock, no teniendo que usar gran cantidad de componente orgánico, muy importante si se piensa a escala industrial.
- Si comparamos la viscosidad del gel respecto al esfuerzo cortante se ve como a mayor composición de agar, la viscosidad del gel es mayor, siendo más alta en el caso del 2%, lo que a la hora de realizar la mezcla, proporcionará las mejores cualidades para la pieza
- Se ha determinado que el factor más importante en la mezcla será la cantidad de agua utilizada, ya que influirá ampliamente sobre la viscosidad del feedstock y dependiendo de ella, las posteriores etapas como la inyección y moldeo podrán realizarse adecuadamente.
- En el método 1, en el cual se mezclaba polvo metálico, agar y agua, tarda más en alcanzarse el punto crítico, lo que demuestra que si se usa gel, se consigue con mayor facilidad que se realice la mezcla ahorrando tiempo en el proceso de mezclado.
- Por tanto en el método 2, se consiguen condiciones parecidas de viscosidad (torques de 3 a 5 Nm) utilizando menor cantidad de agua que en el método 1 y menor cantidad de agar.
- Se consigue hacer una eliminación conjunta del poco ligante en el proceso de sinterización.

- Las piezas obtenidas en ambos casos son espesas y en cuanto pasa un pequeño tiempo se secan con facilidad y adquieren rigidez. No se pueden inyectar y se encuentran dificultades en el moldeo

Capítulo 8

Líneas futuras de investigación

8. Líneas futuras de investigación

- La fuerza del gel de agar viene influenciada entre otros factores por el contenido en azúcar. Este elemento tiene un efecto considerable, pues su aumento resulta en un gel con mayor dureza pero menor cohesión.
- Utilización de porcentajes pequeños de ligante, para facilitar el debinding posterior.
- Se propone realizar las pruebas de LECO de oxígeno en las piezas obtenidas para analizar el grado de oxidación debido al efecto del agua sobre el polvo metálico, ya que fue imposible utilizar la máquina en su momento.
- Investigación con otro tipo de geles formados con sistemas celulósicos o almidón.

Anexos

Caracterización Reológica

La Tabla 6.24 muestra los parámetros de viscosidad y velocidad de cizalla del gel de agar de composición 0.5%.

Tabla 6.24. Parámetros de viscosidad del gel de agar de composición 0.5 %

ESFUERZO CORTANTE (PA)	VISCOSIDAD (PAS)	VISCOSIDAD (PAS)	VISCOSIDAD (PAS)	VELOCIDAD DE CIZALLA (S ⁻¹)
5,00E+00	8,91E-01	2,33E-01	1,44E-01	5,61E+00
6,05E+00	5,15E-01	1,65E-01	1,00E-01	1,17E+01
7,11E+00	3,89E-01	1,12E-01	8,97E-02	1,83E+01
8,16E+00	2,56E-01	1,01E-01	7,71E-02	3,19E+01
9,21E+00	2,20E-01	8,81E-02	6,53E-02	4,19E+01
1,03E+01	1,62E-01	7,44E-02	5,68E-02	6,36E+01
1,13E+01	1,36E-01	6,45E-02	5,05E-02	8,31E+01
1,24E+01	1,17E-01	5,71E-02	4,55E-02	1,06E+02
1,34E+01	1,03E-01	5,13E-02	4,13E-02	1,30E+02
1,45E+01	8,94E-02	4,67E-02	3,81E-02	1,62E+02
1,55E+01	8,06E-02	4,22E-02	3,58E-02	1,92E+02
1,66E+01	7,47E-02	3,98E-02	3,36E-02	2,22E+02
1,76E+01	7,04E-02	3,72E-02	3,15E-02	2,50E+02
1,87E+01	6,33E-02	3,47E-02	2,98E-02	2,95E+02
1,97E+01	5,78E-02	3,28E-02	2,85E-02	3,41E+02
2,08E+01	5,38E-02	3,12E-02	2,73E-02	3,87E+02
2,18E+01	5,02E-02	2,98E-02	2,62E-02	4,34E+02
2,29E+01	4,77E-02	2,84E-02	2,52E-02	4,80E+02
2,39E+01	4,54E-02	2,73E-02	2,43E-02	5,26E+02
2,50E+01	4,22E-02	2,62E-02	2,37E-02	5,92E+02

La Tabla 6.25 muestra los parámetros de viscosidad y velocidad de cizalla del gel de agar de composición 1%.

Tabla 6.25. Parámetros de viscosidad del gel de agar de composición 1 %

ESFUERZO CORTANTE (PA)	VISCOSIDAD (PAS)	VISCOSIDAD (PAS)	VISCOSIDAD (PAS)	VELOCIDAD DE CIZALLA (S ⁻¹)
5,00E+00	9,16E+01	1,67E+02	3,01E+04	5,46E-02
1,00E+01	2,10E+01	2,93E+01	2,28E+02	4,76E-01
1,50E+01	1,36E+01	1,57E+01	5,11E+01	1,10E+00
2,00E+01	1,01E+01	1,14E+01	2,58E+01	1,98E+00
2,50E+01	7,93E+00	8,81E+00	1,46E+01	3,15E+00
3,00E+01	6,34E+00	6,82E+00	1,02E+01	4,73E+00
3,50E+01	4,93E+00	5,39E+00	7,62E+00	7,10E+00
4,00E+01	3,42E+00	3,89E+00	5,78E+00	1,17E+01
4,50E+01	6,33E-01	2,33E+00	4,19E+00	7,11E+01
5,00E+01	4,33E-01	5,54E-01	1,80E+00	1,15E+02
5,50E+01	3,60E-01	4,29E-01	4,54E-01	1,53E+02
6,00E+01	3,15E-01	3,80E-01	3,85E-01	1,90E+02
6,50E+01	3,05E-01	3,56E-01	3,42E-01	2,13E+02
7,00E+01	2,95E-01	3,23E-01	3,14E-01	2,37E+02
7,50E+01	2,75E-01	3,08E-01	2,65E-01	2,73E+02
8,00E+01	2,66E-01	3,05E-01	2,41E-01	3,01E+02
8,50E+01	2,58E-01	2,96E-01	2,46E-01	3,29E+02
9,00E+01	2,48E-01	2,80E-01	2,50E-01	3,63E+02
9,50E+01	2,36E-01	2,64E-01	2,40E-01	4,03E+02

La Tabla 6.26 muestra los parámetros de viscosidad y velocidad de cizalla del gel de agar de composición 1.5%.

Tabla 6.26. Parámetros de viscosidad del gel de agar de composición 1.5 %

ESFUERZO CORTANTE (PA)	VISCOSIDAD (PAS)	VISCOSIDAD (PAS)	VISCOSIDAD (PAS)	VELOCIDAD CIZALLA (S ⁻¹)
5,00E+00	2,71E+05	1,09E+05	1,51E+05	1,85E-05
7,89E+00	3,34E+05	3,96E+05	3,47E+05	2,36E-05
1,08E+01	2,21E+05	1,52E+06	1,22 E+05	4,89E-05
1,37E+01	2,15E+05	2,62E+05	2,47E+05	6,37E-05
1,66E+01	2,09E+05	1,28E+04	2,07E+05	7,94E-05
1,95E+01	1,14E+05	2,62E+03	2,46E+05	1,71E-04
2,24E+01	2,14E+04	1,07E+03	1,78 E+05	1,05E-03

2,53E+01	5,17E+03	5,79E+02	5,22 E+05	4,89E-03
2,82E+01	2,32E+03	3,41E+02	3,01 E+05	1,22E-02
3,11E+01	1,28E+03	2,32E+02	1,56E+05	2,43E-02
3,39E+01	7,33E+02	1,65E+02	5,54E+05	4,62E-02
3,68E+01	5,21E+02	1,33E+02	3,64E+05	7,06E-02
3,97E+01	3,31E+02	1,06E+02	2,58 E+05	1,20E-01
4,26E+01	2,41E+02	8,80E+01	7,23E+05	1,77E-01
4,55E+01	1,94E+02	7,59E+01	6,46E+05	2,35E-01
4,84E+01	1,50E+02	6,44E+01	6,89 E+05	3,23E-01
5,13E+01	1,18E+02	5,80E+01	3,44E+05	4,35E-01
5,42E+01	9,95E+01	5,19E+01	8,54E+05	5,45E-01
5,71E+01	8,29E+01	4,81E+01	7,06 E+05	6,89E-01

La Tabla 6.27 muestra los parámetros de viscosidad y velocidad de cizalla del gel de agar de composición 2%.

Tabla 6.27. Parámetros de viscosidad del gel de agar de composición 2 %

ESFUERZO CORTANTE (PA)	VISCOSIDAD (PAS)	VISCOSIDAD (PAS)	VISCOSIDAD (PAS)	VELOCIDAD CIZALLA (S ⁻¹)
1,00E+01	5,67E+05	7,74E+05	1,72E+05	1,76E-05
1,47E+01	4,79E+05	5,92E+06	5,77E+05	3,07E-05
1,95E+01	5,27E+05	3,09E+06	2,49E+05	3,70E-05
2,42E+01	5,50E+05	5,56E+05	1,50E+05	4,40E-05
2,89E+01	5,54E+05	4,79E+05	7,95E+04	5,22E-05
3,37E+01	2,39E+05	7,74E+05	2,49E+03	1,41E-04
3,84E+01	4,02E+03	5,02E+04	1,04E+03	9,55E-03
4,32E+01	2,07E+03	8,21E+02	5,40E+02	2,09E-02
4,79E+01	1,25E+03	5,08E+02	2,68E+02	3,83E-02
5,26E+01	8,10E+02	3,56E+02	1,55E+02	6,49E-02
5,74E+01	5,52E+02	2,45E+02	1,09E+02	1,04E-01
6,21E+01	4,30E+02	1,62E+02	8,26E+01	1,44E-01
6,68E+01	3,33E+02	1,02E+02	7,24E+01	2,01E-01
7,16E+01	2,75E+02	8,15E+01	6,48E+01	2,60E-01
7,63E+01	2,24E+02	7,21E+01	5,96E+01	3,41E-01
8,11E+01	1,85E+02	6,34E+01	5,37E+01	4,38E-01
8,58E+01	1,58E+02	5,58E+01	4,82E+01	5,43E-01
9,05E+01	1,35E+02	4,81E+01	4,55E+01	6,70E-01
1,00E+01	5,67E+05	7,74E+05	1,72E+05	1,76E-05

Bibliografía

- ¹ R.M.German, A.Bose, "Powder Metallurgy Science", Metal process Industries, p. 472, 1994.
- ² Según fuente <http://www.ssisintered.com>
- ³ Según fuente <http://www.madrimasd.org/cienciaysociedad/entrevistas/>
- ⁴ R.M. German, A. Bose, "Injection molding of metal and ceramics", Metal Powder industries federation, 1997.
- ⁵ J.M. Torralba; Levenfeld Laredo, Belén; Gruzza, Alexandro, Universidad Alfonso X el sabio "Moldeo por Inyección de Metales. Estado Actual", Revista de tecnología y desarrollo, vol III, 2005.
- ⁶ R.M. German, 1987, "Theory of termal debinding", International Journal of Powder Metallurgy, vol 23, nº4, p 237-245.
- ⁷ Marie-Aude Porter. Master's Thesis: Effects of Binder Systems for Metal Injection Moulding. Lulea University of Technology.
- ⁸ J.M.Torralba; Levenfeld Laredo, Belén; Gruzza, Alexandro, Universidad Carlos III, "Proceso de Fabricación de Piezas Metálicas a partir de Polvos Metálicos empleando Resinas Acrílicas Termoestables como Ligante", patent 2167130
- ⁹ J.M.Contreras, "Estudio de la influencia de la morfología y de la distribución de tamaños de partícula del polvo en la obtención de aleaciones base Cu y base Ni mediante la tecnología MIM", Tesis doctoral, Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, 2008
- ¹⁰ F. Petzoldt, T. Hartwig, G. Veltl, B. Kieback, "Powders for Metal Injection Molding", Journal of the European Ceramic Society, vol 18, pp.3-27, 1998.
- ¹¹ Y.Li, L.Li, K.A.Khalil, « Effect of powder loading on metal injection molding stainless steels », Journal of Materials Processing Technology, pp 432-439, 2007
- ¹² F. Petzoldt, T. Hartwig. "Review on binder and feedstock system for PIM". Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress pp. 43-49, 2000.
- ¹³ K-S.Hwang, « Fundamentals of debinding processes in powder injection molding », Rewiew in Particulate Materials, Vol.4, pp 71-104, 1996

-
- ¹⁴ P.J.Vervoort, R.Vetter, J.Duszczak, « Overview of PIM », Advanced Performance Materials, Vol.3, n°2, pp 123-151, 1996
- ¹⁵ R.M.German, « Powder Injection Molding », Metal Powder Industries Federation, 1990
- ¹⁶ L.Castro, « Desarrollo de un proceso MIM basado en resinas termoestables para la obtención de aceros inoxidables sinterizados. Comportamiento frente a la corrosión », Tesis Doctoral, Universidad Carlos III de Madrid, 2002
- ¹⁷ P.J.Vervoort, R.Vetter, J.Duszczak, « Overview of PIM », Advanced Performance Materials, Vol.3, n°2, pp 123-151, 1996
- ¹⁸ C.H.Ji, N.H.Loh, K.A.Khor, S.B.Tor, « Sintering study of 316L stainless metal injection molding parts using Taguchi method final density », Materials Science and Engineering, Vol.311, pp 74-82, 2001.
- ¹⁹ Yamauchi, A., and Hirokawa, Y. (1990). Functional Gels, New polymeric Materials. Society for high Polymers, ed., Kyoritsu Publ. p.3
- ²⁰ Aizo Yamauchi. Gels Introduction. Chapter 1, Section 1. pp 4-13
- ²¹ Yoshihito Osada. Polymers Gels. Crosslinking Formations, Chapter 1, Section 2. pp 13-26
- ²² A.J. Millán, R.Moreno, M.I. Nieto. Aqueous injection moulding of alumina using agarose. Materials Letters 47 (2001) 324-328.
- ²³ Patricia Romano Triguero." Desarrollo de un nuevo método de obtención de aceros para herramientas pulvimetalúrgicos mediante un proceso de consolidación con almidón", Tesis doctoral, Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, 2003
- ²⁴ M. Behi, G. Glandz, J.C. Lasalle (2002), Rutgers, the state university of New Jersey "Stable Aqueous Iron Based Feedstock Formulation for injection Moulding", patent WO 02/09900
- ²⁵ A.J. Fanelli, R.D. Silvers (1988), Allied Corporation, "Process for injection Moulding Ceramic Composition Employing an Agaroid Gel-Forming Material to Add Green Strength to a Perform", US Patent 4,734,237
- ²⁶ A.Fanelli, M. Behi, C.P. Ballard, jr., J.V. Burlew(1998), AlliedSignal Inc., "Gel strength Enhancing Additives for Agaroid-Based Injection Moulding Composition", US patent US 5,746,957.

-
- ²⁷ K.C.Labropoulos, S.Rangajaran, D.E.Niesz, S.C.Danforth, Rutgers University "Correlation of the Dynamic Rheological Behavior and Microstructure of Agar Gel Based Aqueous Binders for Powder Injection Molding", p 161-171.
- ²⁸ T.Zhang, S. Blackburn, J.Bridgwater "Properties of Ceramic Suspensions for Injection Molding Based on Agar Binders" british Cer. Trans 93 pp.229-33, 1994.
- ²⁹ J.C La Salle, M.Zedalis, 1999, "Net Shape Processing Using an Aqueous-Based MIM Binder", JOM, vol 51, n°7, p 38-39
- ³⁰ B.A.Mathew, R. Mastrometteo, 2002. "Metal Injection Moulding for Automotive Application", Metal Powder Report, vol 57, n°3, March 2002 p 20-23
- ³¹ J.D Powers, M.M.Matic, M.Behi, 2002, "Aqueous Injection Moulding of Advanced Ceramics", Advances in powder metallurgy and particulate materials 2002, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, USA, part 4 p 4 129-4.135
- ³² M.Khakhbiz, A.Simchi, R.Bagheri, « Investigation of rheological behaviour of 316L stainless steel -3 wt-%TiC powder injection moulding feedstock », Powder Metallurgy, vol.48 (2), pp 144-150, 2002
- ³³ C.Karatas, A.kocer, H.I.Unal, S.Saritas, « Rheological properties of feedstocks prepared with steatite powder and polyethylene-based thermoplastic binders », Journal of Material Processing Technology, pp 77-83, 2004
- ³⁴ H.A.Burnes, J.F.Hutton, K.Walkers, « An introduction to rheology », Elsevier, 1989
- ³⁵ Rodrigo Moreno Botella. Reología de suspensiones cerámicas. Capítulo 5. Reometría, pág 123-154.